



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002114995 A**(43) Date of publication of application: **16.04.02**

(51) Int. Cl.

C11D 10/02
C11D 3/04
C11D 3/10
C11D 3/37
C11D 11/02
C11D 17/06

(21) Application number: **2001232649**(22) Date of filing: **31.07.01**(30) Priority: **01.08.00 JP 2000233768**(71) Applicant: **KAO CORP**

(72) Inventor: **TAKANA SHIYUUJI**
YAMAGUCHI OSAMU
NAKAMURA FUMIHIKO
TANAKA MASAJI
YOSHIMURA TADANORI
TAKATANI HITOSHI

(54) METHOD FOR MANUFACTURING GRANULE GROUP TO CARRY SURFACTANT

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a group of granules to carry a surfactant which excels in the capacity of carrying a liquid surfactant composition, its manufacturing method, a group of detergent particles using the group of granules to carry a surfactant, and a detergent composition comprising the group of detergent particles.

SOLUTION: The method for manufacturing a group of granules to carry a surfactant containing a burkeite comprises subjecting a preparation fluid containing an acrylic acid based polymer having a weight average

molecular weight of 3,000-100,000, a particle diameter in the side of larger particles where the peak height including 10 nm in the light scattering measurement is damped to the half of the maximum value of ≤ 32 nm, and a ratio of particles having a particle diameter of >800 nm of $\leq 70\%$, and sodium carbonate and sodium sulfate to spray drying. The group of granules to carry a surfactant comprises 5-30 wt.% acrylic acid based polymer and a burkeite containing sodium carbonate and sodium sulfate at a weight ratio of 1/10 to 10/1 and, simultaneously, at a weight ratio of the total content of the sodium carbonate and the sodium sulfate to the content of the above polymer of 19/1 to 1/2.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード [*] (参考)
C 1 1 D 10/02		C 1 1 D 10/02	4 H 0 0 3
	3/04		3/04
	3/10		3/10
	3/37		3/37
	11/02		11/02
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 31 頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2001-232649(P2001-232649)	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成13年7月31日 (2001. 7. 31)	(72)発明者	高名 周治 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
(31)優先権主張番号	特願2000-233768(P2000-233768)	(72)発明者	山口 修 和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所 内
(32)優先日	平成12年8月1日 (2000. 8. 1)	(74)代理人	100095832 弁理士 網田 芳徳
(33)優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 界面活性剤担持用顆粒群の製法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 液状界面活性剤組成物の担持能に優れた界面活性剤担持用顆粒群及びその製法、該界面活性剤担持用顆粒群を用いる洗剤粒子群、該洗剤粒子群を含有する洗剤組成物を提供する。

【解決手段】 重量平均分子量が3千～10万であって、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下であり且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を噴霧乾燥する、パーケアイトを含む界面活性剤担持用顆粒群の製法、並びに該アクリル酸系重合体を5～30重量%を含有し、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを重量比で1/10～1/10、且つ炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で19/1～1/2含有するパーケアイトを含む界面活性剤担持用顆粒群。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量平均分子量が3千～10万であつて、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下であり且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を噴霧乾燥する、バーケイトを含む界面活性剤担持用顆粒群の製法。

【請求項2】 アクリル酸系重合体が、カルシウムイオン捕捉能が160mgCaCO₃/g以上及びカルシウムイオンに対する安定度定数が2.6以上である請求項1記載の界面活性剤担持用顆粒群の製法。

【請求項3】 界面活性剤担持用顆粒群が、アクリル酸系重合体を5～30重量%含有し、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で19/1～1/2であり、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを重量比で1/10～1/1含有する請求項1又は2記載の界面活性剤担持用顆粒群の製法。

【請求項4】 調製液に配合するアクリル酸系重合体が、キノン類の含有量が6ppm以下の水溶液の形態である請求項1～3いずれか記載の界面活性剤担持用顆粒群の製法。

【請求項5】 水銀ポロシメーターで測定される0.01～3μmの細孔容積分布のモード径が1.5μm以下であり、0.01～3μmの細孔容積が0.3mL/g以上であり、顆粒強度が15MPa以上である請求項1～4いずれか記載の製法で得られる界面活性剤担持用顆粒群。

【請求項6】 重量平均分子量が3千～10万であつて、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下であり且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体を5～30重量%含有し、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを重量比で1/10～1/10且つ炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で19/1～1/2含有するバーケイトを含む界面活性剤担持用顆粒群。

【請求項7】 アクリル酸系重合体が、カルシウムイオン捕捉能が160mgCaCO₃/g以上及びカルシウムイオンに対する安定度定数が2.6以上である請求項6記載の界面活性剤担持用顆粒群。

【請求項8】 請求項5～7いずれか記載の界面活性剤担持用顆粒群100重量部に対し、界面活性剤組成物が10～100重量部担持されてなる洗剤剤組成物。

【請求項9】 請求項8記載の洗剤剤組成物を50～100重量%含有する平均粒径150～500μm、嵩密度500～1000g/Lである洗剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、界面活性剤担持用顆粒群及びその製法に関する。さらに本発明は、かかる界面活性剤担持用顆粒群を用いた嵩密度洗剤顆粒群及び洗剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】嵩密度洗剤を得る方法の一つとして、液状の界面活性剤を界面活性剤担持用顆粒群に担持させる工程を含む製法がある。該製法において界面活性剤担持用顆粒群には、液状界面活性剤に対する高い担持能が求められる。即ち、界面活性剤担持用顆粒群に求められる担持能は多量の液状界面活性剤を担持できること（担持容量）と、一旦吸収した液状界面活性剤をしみ出させることなく顆粒内部に強く保持できること（担持力）の2つの因子からなる。それぞれ、担持容量は洗浄性能の為に必要な量の界面活性剤を配合する上で、又、担持力は液状界面活性剤のシダシを抑制することで粉末洗剤の流動性の低下、ケーキング及び容器やその表面へ液状界面活性剤が移行することを防ぐ上で重要である。

【0003】高い担持能を有する界面活性剤担持用顆粒群に求められる構造は、顆粒内部に充分な細孔容積を有することで担持容量を高め、微細な細孔径を有することで高い担持力を有する構造が望ましい。このような構造は微細な粒子を用いて、相互の粒子が接触し且つ充分な空隙を維持しながら界面活性剤担持用顆粒を構成することによって得られる。この微細粒子の供給源としては、洗剤組成物中の代表的な水溶性塩類である炭酸ナトリウムが利用できる。炭酸ナトリウムは調製液において炭酸ナトリウムの1水和物や、又硫酸ナトリウムとの複塩であるバーケイトを形成するが、それらは微細な針状結晶を形成する基剤となり得る。

【0004】これを実現する技術として、特開昭62-112697号公報には、分子中に少なくとも3つのカルボキシル基を有する有機物質である結晶成長調整剤の有効量を、炭酸ナトリウムより前に界面活性剤スラリーに混和することによって、結晶成長が調整された炭酸ナトリウム-水和物及び/又はバーケイトをスラリー中に形成させ、その後スラリーを噴霧乾燥することで吸着容量の高い乾燥粉末（界面活性剤担持用顆粒群）を得る方法が開示されている。

【0005】しかしながら、この方法で得られた界面活性剤担持用顆粒群の担持能は充分でなかった。この原因の一つは、噴霧乾燥時のスラリー中に分散された微細なバーケイトの量が不十分であり、噴霧乾燥して得られた顆粒中においてもバーケイトの微細な結晶の量が充分でないことが挙げられる。微細な針状結晶のバーケイトは担持能を向上させるのに有効な基剤であるが、本技術におけるバーケイトは、溶解している炭酸ナトリウムと後から添加された粒状の炭酸ナトリウムによって

該粒状の炭酸ナトリウムの表面や表面近傍で生成するために、大部分が強固で粒径の大きな凝集体として存在する。従って、スラリー中で生成した微細な針状結晶状態のパーケイトが少なく、かつ本末微細な針状結晶となり得るパーケイトは噴霧乾燥後に顆粒中に粒径の大きな凝集体となり、細孔容積と細孔径が大きくなる為に充分な担持能を発現できなかった。又、もう一つの原因としては、ポリカルボキシレートポリマーがパーケイトに対する結晶成長調整剤として十分に選ばれたものではないが故に、パーケイトを微細な針状結晶として析出させる効果が低いことが挙げられる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、液状界面活性剤組成物の担持能（担持容量／担持力）に優れた界面活性剤担持用顆粒群及びその製法、該界面活性剤担持用顆粒群を用いてなる洗剤粒子群、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、
 [1] 重量平均分子量が3千〜10万であって、光散乱測定における10 nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32 nm以下であり且つ800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を噴霧乾燥する、パーケイトを含む界面活性剤担持用顆粒群の製法、
 [2] 水銀ポロシメーターで測定される0.01〜3 μmの細孔容積分布のモード径が1.5 μm以下であり、0.01〜3 μmの細孔容積が0.3 mL/g以上であり、顆粒強度が5 MPa以上である前記 [1] 記載の製法で得られる界面活性剤担持用顆粒群、
 [3] 重量平均分子量が3千〜10万であって、光散乱測定における10 nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32 nm以下であり且つ800 nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるアクリル酸系重合体と5〜30重量%を含有し、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムを重量比で1/10〜10/1且つ炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で19/1〜1/2含有するパーケイトを含む界面活性剤担持用顆粒群、
 [4] 前記 [2] 又は [3] 記載の界面活性剤担持用顆粒群100重量部に対し、界面活性剤組成物が10〜100重量部担持されてなる洗剤粒子群、
 [5] 前記 [4] 記載の洗剤粒子群を50〜1000重量%含有する平均粒径150〜500 μm、嵩密度500〜1000 g/Lである洗剤組成物に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】 1. 用語の定義

本発明の界面活性剤担持用顆粒とは、アクリル酸系重合

体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を噴霧乾燥することによって得られる顆粒であって、界面活性剤組成物を担持させるために用いる顆粒をいい、その集合体を界面活性剤担持用顆粒群という。洗剤粒子とは、界面活性剤担持用顆粒に界面活性剤組成物を担持させてなる界面活性剤及びビルダー等を含有する粒子であり、洗剤粒子群とはその集合体を意味する。洗剤組成物とは、洗剤粒子群を含有し、所望により洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有する組成物を意味する。アクリル酸系重合体とは、アクリル酸及び／又はその塩を単量体成分として含む重合反応によって得られる重合体及び／又は共重合体である。調製液とは、噴霧乾燥に供する溶液又はスラリーを意味する。一般にパーケイトとは、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムが1:2のモル比で構成される複塩のことを指すが、本発明におけるパーケイトは、上記モル比以外を含めた炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムから構成される複塩を意味するものとする。水溶性塩類とは、25℃の水100 gに対する溶解度が0.5 g以上且つ分子量1千未満のものである。水溶性ポリマーとは、25℃の水100 gに対する溶解度が0.5 g以上且つ分子量1千以上の有機性重合体である。水不溶性物質とは、25℃の水100 gに対する溶解度が0.5 g未満の固体である。界面活性剤組成物とは、界面活性剤担持用顆粒群に担持させてなる液状及び／又はペースト状である界面活性剤を含む組成物である。

【0009】 2. 界面活性剤担持用顆粒群の担持能、顆粒強度及びビルダー能向上

界面活性剤担持用顆粒（以下、担持用顆粒ともいう）が高い担持能を発現するために要求される特性としては、該顆粒内部に液状及び／又はペースト状の界面活性剤組成物（以下、液状組成物ともいう）を担持するための空間（担持サイト）を多く有すること、即ち顆粒内部の細孔容積が大きく液状組成物に対する担持容量が多いこと且つ顆粒内部の細孔径が小さく液状組成物に対する担持力が強いことである。又、担持用顆粒群は、液状組成物を担持させるために混和する等の洗剤粒子を製造する際の操作に耐えうる顆粒強度を有していることが必要である。更に、洗剤粒子群及び洗剤組成物の洗浄性能を高める観点から、担持用顆粒群は、液状組成物に対する高い担持能を有すると共に高いビルダー能を有していることが望まれる。ここで、ビルダー能とは、界面活性剤による洗浄性能を強化又は増強させる能力を意味する。

【0010】 そこで、洗濯液中で好適な pH 緩衝領域を示すアルカリ剤として作用することから洗剤組成物中に代表的なビルダーとして用いられる炭酸ナトリウム及び／又は洗濯液中のイオン強度を高めて皮脂汚れ洗浄等に好適に作用することから洗剤組成物中に代表的なビルダーとして用いられる硫酸ナトリウムを利用して上記の如

き顆粒内部に微細空間を多く有する構造を形成させる検討を行った。

【0011】その結果、特定の性質を有するアクリル酸系重合体と、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を調製し、該調製液を噴霧乾燥することによって、顆粒中に析出する炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウム由来の複塩であるパーケアイトの結晶が微細なものとなった上記の如き顆粒内に微細空間構造を有する担持用顆粒群が得られることを見出した。

【0012】又、アクリル酸系重合体は、洗浄性能を向上する作用を有する水溶性ポリマーであり、具体的には、泥粒子等の固体粒子汚れを衣料から洗濯浴中へ分散させる作用及び固体粒子汚れが衣料に再付着することを防ぐ作用、界面活性剤の洗浄作用を阻害するカルシウムイオン等の金属イオンを捕捉する作用を有するビルダーである。そして、上述したパーケアイトを微細化する性質と共にこれらの洗浄性能を向上する作用の高い性質を併せ持つアクリル酸系重合体を用いることで得られる担持用顆粒群は、界面活性剤組成物に付する優れた担持能を有するのみならず、優れたビルダー能を有するものとなる。

【0013】上述した特定の性質を有するアクリル酸系重合体とは、該調製液の調製工程及び該調製液を噴霧乾燥する工程において析出するパーケアイトの結晶を微細化する性質を有し、且つ高いビルダー能を有するものである。具体的には、下記の重量平均分子量測定(1)による重量平均分子量が3千〜10万、下記の光散乱測定(2)における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nm以下且つ800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が70%以下であるものであり、要すれば下記の分散能測定(3)による泥粒子の分散性能が0.5以上、下記の捕捉能測定(4)によるカルシウムイオン捕捉能が160mg CaCO₃/g以上及び下記の安定度定数測定(5)によるカルシウムイオンに対する安定度定数が2.6以上のものが好ましい。

【0014】ここで、重量平均分子量測定(1)、光散乱測定(2)、分散能測定(3)、捕捉能測定(4)及び安定度定数測定(5)について詳述すると共に更に各特性についての好ましい態様を記載する。

【0015】重量平均分子量測定(1)：アクリル酸系重合体の分子量測定としては、

1. 換算標準物質：ポリアクリル酸 (AMERICAN STANDARD DS CORP)
2. 溶媒液：0.2mol/Lリン酸バッファー/CH₃CN：9/1 (容量比)
3. カラム：PMXL+G4000PMXL+G2500PMXL (東ソー(株)製)
4. 検出器：RI
5. 試料濃度：5mg/mL

6. 注入量：0.1mL
7. 測定温度：40℃
8. 流速：1.0mL/min

で行なう。

【0016】ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲は、3千〜10万であるが、重量平均分子量を大きくして担持用顆粒群の顆粒強度を高めること及び重量平均分子量を調整してビルダー能を高める観点から、より好ましくは3千〜8万、更に好ましくは4千〜6万、中でも好ましくは5千〜5万、最も好ましくは6千〜3万である。

【0017】光散乱測定(2)：50mLのサンプル管に固形分40重量% (以下、固形分について%で示す)のアクリル酸系重合体のサンプル8.0gを秤採り、イオン交換水20mLで希釈する。このとき、アクリル酸系重合体のサンプルの固形分が40%と異なるときは、該イオン交換水の量を加減して、溶液中の固形分が等しくなるようにする。この水溶液を50℃に調整した恒温槽に入れて攪拌しながら、硫酸ナトリウム(無水中性芒硝：四国化成(株)製)1.0gを添加し、続いて炭酸ナトリウム(デンス灰：セントラル鹼子(株)製)5.0gを添加し、溶解させる。その後、60分間、50℃での保温を続けた後、25℃の室内で2時間放冷する。

【0018】上記の試料を、0.8μmのフィルター(Millipore 社製SLAA025LS)で濾過し、内径12mmのセルに入れ、25℃に温度調節をしたうえで、大塚電子(株)製DLS-7000DHを用いて動的散光法による粒径測定を行なう。散乱角は90°、光源は波長488nm、出力75mWのAr⁺レーザーで、解析はマーカ法によるフィッティングを用い散乱強度によるヒストグラムを算出する。該ヒストグラムは、図1に示すように、横軸に粒径、縦軸に比率をとったものである。

【0019】ここで、光散乱で測定されるアクリル酸系重合体の粒径分布の10nmを含むピークの大粒径側への広がり、該重合体分子の会合の程度を示すものである。即ち、該大粒径側への広がりが大きいほど、重合体分子が会合した状態であることを示し、該大粒径側への広がりが小さいほど重合体分子が良好に分散した状態であることを意味する。アクリル酸系重合体の粒径分布に観測される10nmを含むピークの大粒径側への広がりパーケアイトに対する結晶成長調整作用の関係を検討した結果、該大粒径側への広がりが小さいほど調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程で析出するパーケアイトを微細且つ針状化すると考えられる。

【0020】アクリル酸系重合体の動的散光法測定により求められる粒径分布に観測される10nmを含むピークの大粒径側への広がりの程度は、ここでは、10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径(以下、半減粒径)を以て規定することと

する(例えば、図1)。すなわち、半減粒径が大きいほど大粒径側への広がりが大きく、半減粒径が小さいほど大粒径側への広がり小さい。

【0021】尚、本発明におけるアクリル酸重合体の好ましい半減粒径は、32nm以下であるが、調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程において析出するパーカイトの結晶により作用して該パーカイトを微細なものとする観点から、より好ましくは30nm以下、更に好ましくは28nm以下、中でも好ましくは26nm以下、最も好ましくは24nm以下である。

【0022】又、本測定は試料溶液を0.8 μ m(800nm)のフィルターで濾過した上で行っているが、800nmを超える粒径が観測されることがある。これらは、アクリル酸系重合体が会合したものと考えられる。800nmを超える粒径を持つ粒子の比率と該アクリル酸系重合体を用いて製造した界面活性剤担持用顆粒の液状組成物に対する吸収性の関係を検討した結果、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が高いものを用いた場合、担持用顆粒群の液状組成物に対する吸収性が低下することを見いだした。800nmを超える粒径を持つ粒子の比率は前述の半減粒径の増加と同じように、アクリル酸系重合体の会合性を示すものと考えられ、結晶成長調整作用の低下も懸念されるが、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が高いアクリル酸系重合体は成膜性が高いために、界面活性剤担持用顆粒の表面に形成される被膜の性状が液状組成物を通さず難いものとなる。即ち、このようなアクリル酸系重合体は、界面活性剤担持用顆粒群の液状組成物に対する吸収性を劣化させることと考えられる。

【0023】尚、本発明におけるアクリル酸系重合体の800nmを超える粒径を持つ粒子の比率は、70%以下であるが、界面活性剤担持用顆粒群の液状組成物に対する吸収性を高めて該担持用顆粒群の液状組成物の担持量を増加させる観点から、好ましくは60%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは40%以下、最も好ましくは30%以下である。

【0024】又、アクリル酸系重合体は、下記のHPLC測定において以下の排出パターンを有することが好ましい。HPLC測定について以下に述べる。

【0025】HPLC測定: カラムに東ソー(株)製TSK Gel G2500pxlを用い、測定温度40℃で、移動相にイオン交換水を毎分0.5mLで流し、サンプリング間隔50ミリ秒で示差屈折計(昭和電工 SE-71)による検出を行う。まず、グリセリン(特級グレード、例えば和光純薬製の特級試薬)の0.2%水溶液を調製し、50 μ Lを前記カラムに注入することによって基準物質としてグリセリンの排出パターンを測定する。尚、この測定を2回行う。次に、固形分40 \pm 1%に予め調整したアクリル酸系重合体のサンプルをイオン交換水で100倍に希釈して試料溶液を調製

し、50 μ Lを前記カラムに注入することによって、アクリル酸系重合体の排出パターンを測定する。この測定を2回行う。

【0026】アクリル酸系重合体のHPLC測定における排出パターンの差異は、以下に述べる相対半減幅で確認できる。まず、図1に示した如くベースラインからベースラインまで直線を引き測定されたピークにおいて高さが最大値となる点から該直線に垂線を引き、半減幅を求める。各2回測定したグリセリン及びアクリル酸系重合体サンプルそれぞれの半減幅の平均値をグリセリンの半減幅(A₁)及びアクリル酸系重合体の半減幅(A₂)とし、次式によって相対半減幅(B)を求める。

$$B = A_2 / A_1$$

ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の上記HPLC測定における排出パターンの好ましい相対半減幅は、1.4以上であり、より好ましくは1.45以上、更に好ましくは1.5以上、最も好ましくは1.55以上である。

【0027】又、アクリル酸系重合体は、下記の調製液におけるパーカイトに対する吸着率測定(以下、吸着率測定という)において高い吸着特性を有することが好ましい。吸着率測定について以下に述べる。

【0028】吸着率測定: 1Lのステンレスビーカーにイオン交換水558g(仕込み水)を秤取り、50℃に調整した恒温槽にて2 \times 4cmの3枚のプロペラ羽のついた攪拌翼を200r/minの速度で回転させて攪拌する。該イオン交換水に硫酸ナトリウム(無水中性芒硝: 四国化成(株)製)154gを添加し、10分間攪拌して溶解させる。続いて硫酸ナトリウム(デンス灰: セントラル硝子(株)製)158gを15秒間かけて添加し、その5秒後に予め固形分40%に調整(濃縮又はイオン交換水の添加)したアクリル酸系重合体の水溶液サンプル220gを30秒間かけて添加する。その10分後に塩化ナトリウム(焼き塩S: 日本製塩(株)製)51gを5秒間かけて添加し、60分間攪拌を継続する。その後、攪拌下の調製液の一部、約100gを速心沈降管に計量し50℃の温度を保ったまま、速心分離機(国産速心機(株)製、型式H300)で10000rpmの回転数で5分間速心分離を行う。

【0029】上澄み液の一部3gを精秤し130℃の乾燥器(ヤマト製DP32)で10時間乾燥し上澄み中の水分(固形分)を定量する。

【0030】また、上澄み液中に溶解している無機物イオンの定量を行う為、上澄み液3gを精秤し、100mLにメスアップし無機物イオン定量用溶液とする。この溶液の5mLをホールビレットで採取し100mLのメスフラスコにメスアップしてCO₃²⁻イオン測定用試料溶液とする。さらに、この溶液から3mLをホールビレットで採取し50mLのメスフラスコにメスアップし

て、 Cl^- 、 SO_4^{2-} イオン測定用試料溶液とする。なお、メスアップには、イオン交換水を用いる。

＊クロマトグラフィー法を用いて検量線法で行う。

【0032】

【0031】それぞれの無機物イオンの定量は、イオン*

測定条件 (日本DIONE X社製SERIES45001)

(CO_3^{2-} イオンの定量)

カラム : ICE-AS1

溶離液 : 0.1 mM オクタンルホン酸含有水溶液

流速 : 1.0 mL/min

サブプレッサーカラム: AMMS-ICE

除去液 : 5 mM TBAOH、50 mMホウ酸含有水溶液

検出 : 電気伝導度

試料注入量: 25 μL

【0033】

(Cl^- 、 SO_4^{2-} イオンの定量)

カラム : AS9-HC4

溶離液 : 5 mM NaHCO_3 、12 mM Na_2CO_3 含有水溶液

流速 : 1.0 mL/min

サブプレッサーカラム: AMMS-II

除去液 : 25 mM硫酸水溶液

検出 : 電気伝導度

試料注入量: 25 μL

【0034】上澄み液中のイオン濃度 (mg/L) を求め、上澄み液3 g中の Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 及び NaCl の重量を計算により求める。

※定量はゲルパーメーションクロマトグラフィー (GPC)

C) 法により検量線法を用いて行う。試料溶液は、イオンクロマトグラフィー測定に用いたものを使用する。

【0035】他方、上澄み液中のアクリル酸系重合体の※

【0036】

測定条件

カラム : G4000PWX+G25000PWX

溶離液 : 0.2 M リン酸緩衝液/ $\text{CH}_3\text{CN}=9/1$ (容量比)

流速 : 1.0 mL/min

カラム温度 : 40°C

検出器 : 示差屈折計

試料注入量 : 100 μL

【0037】上記乾燥法で得られた上澄み3 g中の水の重量と調製液中の全水重量 (仕込み水重量+仕込んだアクリル酸系重合体水溶液の水重量) との比率換算から、仕込みスケールで溶解している Na_2SO_4 、 Na_2CO_3 、 NaCl 及びアクリル酸系重合体の重量が求められる。従ってそれぞれの成分についての析出及び/又は未溶解物重量 (以下、析出物重量という) は、下記の式によって求められる。

析出物重量=仕込み重量-溶解重量

【0038】但し、この調製液において NaCl は全て溶解している。又、溶解重量が仕込み重量を上回る場合には全溶解とする。

【0039】ここで、アクリル酸系重合体の析出物重量をA、 Na_2SO_4 の析出物重量をB、 Na_2CO_3 の析出物重量をCとすると、アクリル酸系重合体のパーケイトへの吸着率は、下記の式によって求められる。

吸着率 (%) = $A / (B + C) \times 100$

【0040】ここで、本発明におけるアクリル酸系重合

体のパーケイトへの好ましい吸着率は、2.5%以上である。又、調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程において析出するパーケイトの結晶にアクリル酸系重合体により作用することによって該パーケイトをより微細化させる観点から、より好ましくは3%以上、更に好ましくは4%以上、中でも好ましくは5%以上、最も好ましくは6%以上である。又、アクリル酸系重合体を含む調製液を噴霧乾燥すると、得られる顆粒は該重合体を含む被膜で覆われた構造となって表面からの液状組成物の吸収が遅延する傾向を示すが、上記のパーケイトへの吸着率が高いアクリル酸系重合体を用いることで該吸着性が改善されるとの知見も得た。

【0041】ここで、上記の吸着率測定で測定されるアクリル酸系重合体のパーケイトへの吸着率が高いということは、上述の如く該アクリル酸系重合体がパーケイトとの相互作用が高い、即ちパーケイトに対する結晶成長調整作用が強いことを意味する。そして、パーケイトへの吸着率が高いアクリル酸系重合体を用いた場

合、得られる担持用顆粒群は、細孔径が小さく液状組成物に対する担持能及び顆粒強度が高いものとなる。又、バケイトへの吸着率が高いアクリル酸系重合体を用いた場合、上記の吸着率測定で調製する調製液においては微細なバケイトの結晶が析出する現象が確認できる。

【0042】この確認方法としては、例えば下記のインライン式粒体液滴モニタリングシステム（LASENTEC社製「TSUB-TEC M100」）を用いることができる。該確認方法について以下に例示する。上記の吸着率測定と同じステンレスピーカーに同様の方法及び手順で調製液を調製する。この際、LASENTEC社製インライン式粒体モニタリングシステム（TSUB-TEC M100）を静置した調製液の液面に対し45°の角度で浸入させ、液面より下に3cm入る位置に取り付ける。これにより、攪拌した際に常に、ウィンドウ表面に粒子が衝突する。ソフトウェアは「Control Interface for FBRM Ver5.4 Build 58b」（LASENTEC社製）を用い、フォーカス位置はウィンドウ表面から0.02mmフォーカスを内側に入れた位置に設定する。一回の測定時間（Measurement Duration）は14.5秒、移動平均（Averaging）は10でカウント数（カウント数/秒）及び粒度分布（コード長分布）の測定を行う。微細なバケイトの結晶が析出する現象は、調製液に塩化ナトリウムを添加する直前（a）の測定値と塩化ナトリウムの添加後60分経過した時点（b）の測定値を比較することで確認できる。即ち、塩化ナトリウムの添加によって析出したバケイトがより微細であることはカウント数がより増加すること及び/又は析出物の平均粒径（メジアンコード：粒子数の積算値が50%のときの粒径）がより小さいことで確認できる。ここで、析出物の平均粒径とは、時点（b）の粒度分布から時点（a）の粒度分布を差し引いた粒度分布から求められた平均粒径のことである。

【0043】尚、調製液中で微細なバケイトを生成させる効果を有するアクリル酸系重合体を用いることで担持用顆粒群の担持能が向上するとの観点から、アクリル酸系重合体は、前記時点（b）のカウント数から前記時点（a）のカウント数を差し引いたカウント数が好ましくは1000カウント数/秒以上、より好ましくは1250カウント数/秒以上、更に好ましくは1500カウント数/秒以上、最も好ましくは1750カウント数/秒以上となるアクリル酸系重合体である。また、アクリル酸系重合体は、吸着率測定における析出物の平均粒径が好ましくは40μm以下、より好ましくは35μm以下、更に好ましくは30μm以下、最も好ましくは27.5μm以下となるアクリル酸系重合体である。

【0044】以上述べてきたようなアクリル酸系重合体の特性、すなわち光散乱測定における半減粒径と大粒径粒子比率、HPLC測定の半値幅、及びバケイトへ

の吸着率は、アクリル酸系重合体の末端基の種類と主鎖の構造に由来する。

【0045】末端基としては、高極性のものが望ましい。例えばスルホン酸基を有するものが好適であるが、後述の主鎖の構造によつては、低極性な末端基でも十分な性能が発現されることがあり、一概に規定されない。

【0046】また、主鎖の構造とは、分岐の寡多、並びにhead-to-head又はtail-to-tail構造の寡多を意味し、これらの乱れた構造が少ないほうが本発明に好適な重合体である。かかる重合体は、以下に述べるような点に留意して、マイルドな条件で重合を行なうことで、得ることができる。

【0047】head-to-head又はtail-to-tail構造は、重合時の生長反応において、反応部位の選択性が下がるために生じるものであるから、選択性の乱れを抑制するために重合時の温度を下げるなどが、本発明に好適な重合体を得るうえで望ましい。このとき、比較的低い温度で重合させるという観点から、レドックス法による重合を行なうことも有効である。なお、レドックス法による重合としては、COMPREHENSIVE POLYMER SCIENCE, Volume 3 Chain Polymerization Part 1, 123-139頁、PERGAMON PRESS社、1989年または特公平2-24283号公報に記載の方法に基づいて行うことができる。

【0048】分岐は主鎖のα水素がラジカルによって引き抜かれることによって生じるものであるため、ラジカルの活性を抑制することが、本発明に好適な重合体を得るために重要である。具体的には、重合時の温度を下げることや開始剤濃度を下げるのが望ましい。重合温度を下げるという観点から、ここでも、レドックス法による重合を行なうことが有効である。開始剤濃度は、全体についてだけでなく局所的にも高くなりすぎることの無いように、滴下は低濃度で行なう、攪拌を充分に行なう等の点に注意し、また、反応のいずれの段階においても一時的に開始剤濃度が高くなりすぎることの無いように配慮してプロセス設計を行なうことが望ましい。ラジカル濃度を上げないという観点から、温度についても、開始剤濃度と同様に局所的な一時的上昇を起こさないような攪拌方法やプロセスをとることが望ましい。また、開始剤の種類としては、α水素引き抜き能力が低いという観点から、過硫酸塩よりもアゾ系開始剤のほうが好ましい。

【0049】また、開始剤濃度を下げることにより分子量が目標よりも大きくなる場合には、連鎖移動剤の併用が有効である。連鎖移動剤としては、亜硫酸、次亜リン酸、亜リン酸、メルカプタン系連鎖移動剤などが挙げられる。

【0050】実際に得られたアクリル酸系重合体の分岐の寡多は以下の方法により測定することが出来る。

【0051】分岐度測定法：トリプル検出器（示差屈折、粘度、光散乱）を備えたGPCの測定を行ない、ジムストックマイヤー法より算出する。以下、手順を詳説する。なお、ジムストックマイヤー法としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィー（九著、1976年）159～161頁、武内次夫、森定雄著、に記載の方法が挙げられる。

【0052】1. GPC条件

装置：Viscotek社製 Model 300 TDA
 カラム：東ソー製 TSKgel G (4000, 2500) PWx1、温度：35℃、移動相：0.05mol/L Na₂SO₄ / 10%CH₃CN、流速：0.8 mL/分

【0053】2. 装置の校正：標準ポリエチレンオキサイド（Viscotek社製 PolyCAL（商標）PEO 50K）の1.5mg/mL溶液（溶媒は前述の移動相のものと同じ）をGPCに0.2mL注入し、得られたクロマトグラムから、溶媒の屈折率は1.3

3、重量平均分子量は15000、固有粘度は0.62²⁰₁（単位は10² cm³・g⁻¹）、dn/dc（屈折率*

5. 以下の式に従い、分岐高分子の分岐パラメータ（g_s）を算出し、ランダ

ム分岐高分子の収縮因子（g_s）を求める。

$$g_s = [\eta]_0 / [\eta]_1$$

$$g_s = g_s^{0.75}$$

6. 重量平均分岐点数（Bn）を次式により求める。

$$g_s = \frac{6}{Bn} \left[\left(\frac{1}{2} \right) \frac{(2+Bn)^{1/2}}{Bn^{1/2}} - 1 \ln \frac{(2+Bn)^{1/2} + Bn^{1/2}}{(2+Bn)^{1/2} - Bn^{1/2}} - 1 \right]$$

【0059】7. 分岐度（λ）を次式により求める。但し、Rは47000（モノマー分子量÷2×1000）とした。これにより、λは主鎖中の炭素原子1000個当たりの重量平均分岐点数となる。

$$\lambda = R \cdot Bn / Mw_0$$

【0060】ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の上記測定法による分岐度（λ）の好ましい値は9以下であり、より好ましくは5以下、更に好ましくは2.5以下である。

【0061】分岐数測定（3）：まず、7.1.2mg CaCO₃ / Lの硬度（塩化カルシウムを使用）、pH10に調整した0.02M NH₄Cl-NH₄OH緩衝液を用いて、5.0×10⁻⁴重量%のアクリル酸系重合体の水溶液を調製する。次に、該水溶液50mLを50mLの振とう管（沈降管）に入れ、150メッシュ（100μm）バスの園芸用底沼赤土（例えば、坂本商店製）0.05gを添加する。30秒間攪拌し振とうした

*増加）は0.132として装置定数を算出する。

【0054】3. 重合体濃度が3mg/mLである試料溶液（溶媒は前述の移動相）0.2mLを注入し、得られたクロマトグラムから試料の重量平均分子量（M_w）、固有粘度（[η]₀）を求める。但し、試料濃度は、試料のdn/dcを0.148として再計算する。

【0055】4. 直鎖高分子の粘度定数a、Kをそれぞれ0.847、6.84×10⁻⁵とし、試料に対応する[η]₁（直鎖高分子の固有粘度）を下式より算出する。

【0056】

【数1】

$$[\eta]_1 = K \cdot (Mw_0)^a$$

【0057】なお、直鎖高分子の粘度定数は、後述の実験例1のポリマーを直鎖であると仮定し、実験例1のポリマーから算出した値である。

【0058】

【数2】

後、5分間の超音波照射を行う。振とう管（沈降管）を25℃の環境下で2時間静置後、液面から3cm下の場所から上澄み液を採取し、分光光度計を用いて575nmの波長における吸光度を測定することによって濁度を評価し、その値をもって泥粒子の分散性能とする。従って、この吸光度の測定値が大きい程、泥粒子の分散性能が高いことを示す。

【0062】ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の好ましい泥粒子の分散性能は、0.5以上であるが、洗濯衣料から泥粒子汚れを引き離して、洗濯浴中に均一に分散させ泥粒子が洗濯衣料に再付着するのを防ぐ観点から、より好ましくは0.6以上、更に好ましくは0.7以上、最も好ましくは0.8以上である。

【0063】捕捉能測定（4）：まず、0.1M-NH₄Cl-NH₄OH緩衝液（pH10）を用いて標準カルシウムイオン電極を備えたイオンアナライザー（オリオン社製、model 920A）を用いて標準カルシ

ウムイオン溶液の電位を測定し、図3の如きカルシウムイオン濃度の対数と電位の関係を示す検量線を作成する。次に100mlメスフラスコに0.1gのアクリル酸系重合体(固形分換算)を秤量し、上記緩衝液でメスアップする。これに2000ppm(CaCO₃換算)に相当するCaCl₂溶液(pH10)をビュレットから滴下する(ブランクも測定する)。滴下はCaCl₂溶液を0.1~0.2mlずつ加えて行い、その時の電位を読み取り、図3の検量線よりカルシウムイオン濃度を求める。図4中のサンプルの滴下量点におけるカルシウムイオン濃度がサンプルのカルシウムイオン捕捉能となる。

【0064】カルシウムイオン捕捉能は、界面活性剤の活性を低下させる水中のカルシウムイオンをアクリル酸系重合体がどれだけ捕捉するかを示したものである。そして、該カルシウムイオン捕捉能が高いものを用いるほど、担持用顆粒群は、界面活性剤の活性低下を抑制する優れたビルダー能を有するものとなる。

【0065】ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の好ましいカルシウムイオン捕捉能は、160mgCaCO₃/g以上であるが、洗濯浴中に存在するカルシウムイオンをより多く捕捉することによって更に高い洗浄性能を発現させる観点から、より好ましくは180mgCaCO₃/g以上、更に好ましくは190mgCaCO₃/g以上、最も好ましくは200mgCaCO₃/g以上である。

【0066】安定度定数測定(5):以下に示す測定条件で得られる数値を下記の式に代入して求める。

①0.001mol/L、0.002mol/L、0.003mol/L、0.004mol/L、0.005mol/L、0.006mol/L、0.007mol/L、0.008mol/L、0.009mol/L、0.01mol/Lの各濃度のカルシウムイオン溶液を0.1M-NH₄Cl-NH₄OH緩衝液(pH10)を用いて調製し(CaCl₂使用)、100mlビーカーへ50g投入する。

②アクリル酸系重合体50mg(固形分換算)を投入する。

③pHを10に調整する。

④カルシウムイオン電極安定化剤として塩化ナトリウム0.15gを加える。

【0067】⑤カルシウムイオン電極を用いて、遊離のカルシウムイオン濃度を測定する。

遊離のカルシウムイオン濃度 : [Ca]

固定化されたカルシウムイオン濃度 : [CaS]

遊離のキレートサイト数 : [S]

キレートサイト数 : [SO]

安定度定数 : logKとす

ると、[Ca] × [S] / [CaS] = 1/K、[S] = [SO] - [CaS] となる。従って、[Ca] /

[CaS] = 1 / ([SO] × [Ca]) + 1 / [S] × 10³ / K となる。従って、[Ca] / [CaS] を縦軸に、[Ca] を横軸にプロットし、傾きと切片から、[SO]、K、logKを計算によって求める。

【0068】カルシウムイオンに対する安定度定数は、洗濯水中のカルシウムイオン濃度を低下せしめる度合いを示すものであり、又、洗濯衣料に付着した汚れ等に存在するカルシウムイオンを引き抜く度合いを示したものである。そして、該安定度定数が高いアクリル酸系重合体を用いるほど、洗濯衣料に付着した汚れから強くカルシウムイオンを引き抜くことができ、汚れが除去され易い状態となる。このようにカルシウムイオンに対する安定度定数が高いアクリル酸系重合体を用いるほど、担持用顆粒群は優れたビルダー能を有するものとなる。

【0069】ここで、本発明におけるアクリル酸系重合体の好ましいカルシウムイオンに対する安定度定数は、2.6以上であるが、洗濯浴中に存在するカルシウムイオンをより多く捕捉することによって更に高い洗浄性能を発現させる観点から、より好ましくは2.7以上、更に好ましくは2.8以上、中でも好ましくは2.9以上、最も好ましくは3.0以上である。

【0070】尚、本発明の界面活性剤担持用顆粒の内部構造は、担持用顆粒群の細孔容積分布として水銀ポロシメーターを用いて確認することができる。水銀ポロシメーター(例えば、島津製作所(株)製「ポアサイザ9320」)で測定される担持用顆粒内部の細孔径あたりの細孔容積の分布(以下、細孔容積分布という)において、細孔容積がより大きければ、液状組成物の担持容量は多くなり、そして、細孔径はより小さい方が、毛管現象により一旦吸収した液状組成物を保持する能力(担持力)は高くなる。従って、細孔容積がより大きく且つ細孔径がより小さい場合に、界面活性剤の担持能が高くなり、多くの液状組成物を担持すると共に液状組成物のシミ出しを抑制することができる。従って液状組成物を担持するに適した本発明の界面活性剤担持用顆粒群は、細孔容積分布のモード径(得られる細孔容積分布中、最大の細孔容積を有する細孔径)が1.5μm以下であることが好ましく、1.3μm以下がより好ましく1.1μm以下が更に好ましく、1.0μm以下が中でも好ましく、その中でも0.9μm以下が好ましく、0.8μm以下であることが特に好ましい。又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群の細孔容積に関しては、細孔径0.01~3.0μmの細孔容積が0.3mL/g以上であることが好ましく、細孔径0.01~2.5μmの細孔容積が0.3mL/g以上であることがより好ましく、細孔径0.01~2.0μmの細孔容積が0.3mL/g以上であることが更に好ましく、細孔径0.01~1.5μmの細孔容積が0.3mL/g以上であることが中でも好ましく、細孔径0.01~1.0μmの細孔容積が0.3mL/g以上であることが特に好ましい。

【0071】又、担持用顆粒群の細孔径が小さくなり、即ち粒子内部の結晶が微細化されて結晶同士の接触点が増加する程、顆粒の強度を高めることができることを見出した。担持用顆粒群の好ましい顆粒強度は、該顆粒群に液状界面活性剤組成物を添加する際に顆粒が崩壊して担持容量を減じてしまうこと防止する観点から、15 MPa以上、好ましくは20 MPa以上、より好ましくは25 MPa以上、更に好ましくは30 MPa以上であり、担持用顆粒群の担持容量を確保する観点から、好ましくは、100 MPa以下、より好ましくは80 MPa以下、更に好ましくは70 MPa以下、最も好ましくは60 MPa以下である。

【0072】また、アクリル酸系重合体を合成する際に用いるアクリル酸単量体原料に重合禁止剤として一般に用いられているキノン類、例えばp-メトキシフェノール（以下メトキノンともいう）が調製液に含有されると噴霧乾燥によって得られる界面活性剤担持用顆粒群の純色化して色相が劣化する場合がある。調製液を噴霧乾燥することによって得られる界面活性剤担持用顆粒群の色相を良くする観点から、アクリル酸系重合体を調製液に配合する際のキノン類含有量を低減しておくことが好ましい。即ち、アクリル酸系重合体はキノン類含有量が6 ppm以下である水溶液の形態であることが好ましく、より好ましくは4 ppm以下、更に好ましくは2 ppm以下、最も好ましくはキノン類を実質的に含まない（1 ppm未満）水溶液の形態であることが好ましい。

【0073】キノン類を低減する方法としては、アクリル酸系重合体を合成する際のアクリル酸単量体原料中のキノン類含有量を低減することが挙げられる。また、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム等の酸化剤をアクリル酸系重合体水溶液に添加することによってアクリル酸系重合体水溶液に含まれるキノン類を酸化する等の処理を施すことが挙げられる。好ましい酸化方法としては、pHを10以上とし、キノン類の等モル以上の過酸化水素で処理することが挙げられる。このとき添加する酸化剤やその効果を向上させる助剤（水酸化ナトリウム水溶液）の添加方法としては連続的またはバッチ的添加のいずれでも良い。

【0074】尚、キノン類の検出方法について、以下にメトキノンについて例示する。アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン量は、以下の測定条件による高速液体クロマトグラフィーによって定まる。

【0075】測定条件

カラム : ODS系カラム（例えば、東ソー製TSK-GEL ODS-80TS（4.6mmφ×250mm）

溶離液 : 0.02M KH₂PO₄ / アセトニトリル = 80 / 20 (vol / vol) (リン酸によりpHを2.5に調整)

測定 : UV (210nm)

カラム温度 : 30℃

流速 : 1.0ml/min

試料 : ポリマー水溶液（40%）をイオン交換水または溶離液にて100倍に希釈し、この試料をそのまま測定する。

【0076】3. 界面活性剤担持用顆粒群の組成

本発明の担持用顆粒群は、水溶性ポリマーであるアクリル酸系重合体、水溶性塩類である炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する。アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムは、液状界面活性剤組成物に対する担持サイトを形成するのに重要である。又、アクリル酸系重合体は、顆粒に強度を付与する作用を有する。

【0077】本発明の担持用顆粒群に用いられるアクリル酸系重合体は、アクリル酸及び／又はその塩を単量体成分として含む重合反応によって得られる単独重合体及び／又は共重合体である。該アクリル酸系重合体は、重量平均分子量、光散乱による半減粒径、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率、さらに要すれば泥粒子の分散性能、カルシウムイオン捕捉能及びカルシウムイオンに対する安定度定数が前述に規定した範囲のものであれば良い。ここで、アクリル酸系重合体に含まれるアクリル酸及び／又はその塩以外の単量体成分としては、メタクリル酸、α-ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸等に代表される不飽和モノカルボン酸及びそれらの塩、マレイン酸、メチルマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アコニット酸等に代表される不飽和多価カルボン酸及びそれらの塩、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸等に代表される不飽和スルホン酸及びそれらの塩等で例示される水溶性エチレン性不飽和単量体成分であれば良い。アクリル酸系重合体には、アクリル酸及びその塩以外に該水溶性エチレン性不飽和単量体成分の1種類又は2種類以上を含むことができる。

【0078】尚、調製液の調製工程及び噴霧乾燥工程において析出するパーケイトの結晶に作用して該パーケイトの結晶をより微細なものに調整する観点から、アクリル酸系重合体としては、アクリル酸及び／又はその塩以外の単量体成分の量がアクリル酸及び／又はその塩の量に対してモル比で1/2、5以下であるものが好ましく、より好ましくは1/3以下、更に好ましくは1/5以下、その中でも好ましくは1/10以下、最も好ましくは実質的にアクリル酸及び／又はその塩からなるものである。

【0079】又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群におけるアクリル酸系重合体の含有率は、5～30重量%が好ましく、6～28重量%がより好ましく、7～26重量%が更に好ましく、8～24重量%が特に好ましく、10～22重量%が最も好ましい。この範囲にすることによって、液状組成物に対する担持能が高く且つ顆粒強度が満足なものとなる。

【0080】又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群には、アクリル酸系重合体と共に該重合体以外の水溶性ポリマーを含有することができる。アクリル酸系重合体以外のカルボン酸系ポリマーが挙げられ、例えば、ポリグリオキシル酸塩等のポリマー、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体並びにポリアスバラギン酸塩等のアミノカルボン酸系のポリマーも金属イオン封鎖能、分散能及び再汚染防止能を有するものとして用いることができる。

【0081】その他にポリビニルピロリドン（PVP）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリプロピレングリコール（PPG）等があげられる。PVPは、色移り防止剤として好ましく、又分子量1千〜2万程度のPEG及びPPGは、粉末洗剤が含水して生じるペースト粘度特性を改善することから好ましい。

【0082】本発明の界面活性剤担持用顆粒群は、水溶性塩類である炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する。炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムは、該担持用顆粒群における液状組成物に対する担持サイトを形成する基剤となるものであり、調製液の調製工程及び該調製液を噴霧乾燥する工程において析出する炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの複塩であるパーケイトの大きさ及び形状が該担持用顆粒群の担持能を高めるうえで重要である。即ち、担持用顆粒群の担持能を向上するためには、アクリル酸系重合体の作用を受けた微細且つ針状であるパーケイトを担持用顆粒の内部に数多く生成させることが好ましい。この観点から、界面活性剤担持用顆粒群における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有量が該重合体含有量に対して重量比で19/1〜1/2であることが好ましく、より好ましくは17/1〜1/1、更に好ましくは15/1〜2/1、その中でも好ましくは13/1〜3/1、最も好ましくは11/1〜4/1である。又、担持用顆粒群中のパーケイトを効率よく生成させる観点から、界面活性剤担持用顆粒群における炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの含有比率は、重量比で1/10〜1/0.1であることが好ましく、より好ましくは1/8〜8/1、更に好ましくは1/6〜6/1、その中でも好ましくは1/4〜4/1、その中でもより好ましくは1/3〜3/1、最も好ましくは1/2〜2/1である。

【0083】本発明の界面活性剤担持用顆粒群に含有できるその他の水溶性塩類としては、炭酸塩、硫酸塩、炭酸水素塩、亜硫酸塩、硫酸水素塩、リン酸塩等を有する水溶性無機塩（例えば、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、又はアミン塩）を挙げることができる。又、アルカリ金属（例えば、ナトリウム又はカリウム）及びアルカリ土類金属（例えば、カルシウム又はマグネシウム）等の塩化物、臭化物、沃化物、弗化物等のハロゲン化物が挙げられる。

【0084】これらの中で、炭酸カリウム、硫酸カリウ

ム、亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸カリウムが好ましい。炭酸カリウムは洗濯液中で好適なpH緩衝領域を示すアルカリ剤として好ましく、亜硫酸塩は水道水中に含有されている次亜塩素酸イオンを還元し、酵素や香料等の洗剤成分の次亜塩素酸イオンによる酸化劣化を防止する効果を有する。

【0085】トリポリリン酸ナトリウムも水溶性塩類として使用できる。又、塩化ナトリウム等のハロゲン化アルカリ金属塩は、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液に対して添加した場合に自身は溶解して代わりに炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの複塩の微細結晶を析出させる効果を有することから担持用顆粒群の担持サイトの形成に有効に作用する。更に、これらのハロゲン化アルカリ金属塩は、乾燥過程における表面被膜の形成を部分的に抑制する作用も兼ね備えており、担持用顆粒群の液状組成物の担持速度を高める作用も有していることから特に重要である。

【0086】本発明の界面活性剤担持用顆粒群に含むことのできる水溶性塩類としては、低分子量の水溶性有機酸塩類が挙げられ、例えば、クエン酸塩、フマル酸塩等のカルボン酸塩が挙げられる。又、洗淨力の点から、メチルイミノジ酢酸塩、イミノジ酢酸塩、エチレンジアミンジコハク酸塩、タウリンジ酢酸塩、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸塩、γ-アラニンジ酢酸塩、ヒドロキシイミノジコハク酸塩、メチルグリシンジ酢酸塩、グルタミン酸ジ酢酸塩、アスバラギンジ酢酸塩、セリンジ酢酸塩等が好ましいものとして挙げられる。

【0087】界面活性剤担持用顆粒群における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含めた水溶性塩類の合計含有量は、20〜95重量%が好ましく、25〜90重量%がより好ましく、30〜85重量%が更に好ましく、35〜80重量%が中でも好ましく、40〜75重量%が最も好ましい。これらの範囲内であれば、担持用顆粒は顆粒強度が十分高いものとなり、又、洗剤粒子群の溶解性の点でも好ましい。

【0088】又、本発明の界面活性剤担持用顆粒群には水不溶性物質を含有することができる。水不溶性物質としては、結晶性アルミノ珪酸塩、非晶質アルミノ珪酸塩、二酸化珪素、水和珪酸化合物、パールライト、ベントナイト等の粘土化合物等を用いることができ、液状界面活性剤組成物の担持への寄与及び未溶解残留物の発生を促さない理由等から、結晶性アルミノ珪酸塩及び非晶質アルミノ珪酸塩が好ましい。又、該アルミノ珪酸塩の平均粒径は、0.1〜10μmが好ましく、0.5〜5μmがより好ましい。

【0089】結晶性アルミノ珪酸塩として好適なものは、A型ゼオライト（例えば、商品名：「トヨビルダ」；東ソー（株）製、商品名：「合成ゼオライト」；日本ビルドー（株）製、商品名：「VALFOR100」；PQ CHEMICALS（Thailand）

Ltd、商品名：「VEGOBOND」；CONDEA社製、商品名：「ZEObUILDER」；ZEObUILDER Ltd、商品名：「VEGOBOND A」；OMAN CHEMICAL INDUSTRIES Ltd、商品名：「Zeolite」；THAI SILICATE CHEMICALS Ltd）であり、金属イオン封鎖能及び経済性の点でも好ましい。ここで、A型ゼオライトの、JIS K 5101法による吸油能の値は40～50mL/100gであることが好ましい。その他、P型（例えば商品名「Douci A24」や「ZSE064」等；Crosfield社製：吸油能60～150mL/100g）やX型（例えば商品名：「WessalithXD」；Degussa社製：吸油能80～100mL/100g）が挙げられる。国際公開9842622号記載のハイブリッドゼオライトも好適な結晶性アルミノ珪酸塩として挙げられる。

【0090】又、金属イオン封鎖能は低い、高い吸油能を有する非晶質アルミノ珪酸塩や非晶質シリカ等も水不溶性物質として用いることが出来る。例えば特開62-191417号公報第2頁右側第19行～第5頁左上欄第17行（特に初期温度は15～60℃の範囲が好ましい。）、特開62-191419号公報第2頁右側第20行～第5頁左下欄第11行（特に吸油量は170mL/100gが好ましい。）、に記載の非晶質アルミノ珪酸塩や、特開9-132794号公報第17欄第46行～第18欄第38行、特開7-10526号公報第3欄第3行～第5欄第9行、特開6-227811号公報第2欄第15行～第5欄第2行、特開6-119622号公報第2欄第18行～第3欄第47行に記載されている非晶質アルミノ珪酸塩（吸油能285mL/100g）等を挙げることが出来る。例えば、「トケルNR」（徳山ソーダ（株）製：吸油能210～270mL/100g）、「フローライト」（同：吸油能400～600mL/100g）、「TIXOLEX25」（韓弘化学社製：吸油能220～270mL/100g）、「サイロビュア」（富士ティンソン（株）製：吸油能240～280mL/100g）等の吸油担体を用いることが出来る。特に吸油担体としては特開6-179899号公報第12頁第12行～第13欄第1行、第17欄第34行～第19欄第17行に記載のものが好適である。

【0091】水不溶性物質は、単独成分又は複数成分から構成されていても良い。水不溶性物質を含有させる場合の担持用顆粒群中のその含有量は、49重量%以下が好ましく、45重量%以下の方が好ましく、40重量%以下が更に好ましく、35重量%以下の方が中でも好ましく、30重量%以下が最も好ましい。この範囲であれば、顆粒強度や溶解性に優れた界面活性剤担持用顆粒群が得られる。

【0092】その他の成分として担持用顆粒群には、界面活性剤の配合も可能であるが、界面活性剤を含有してなる調製液を噴霧乾燥して担持用顆粒群を製造する場合、得られる担持用顆粒の表面に被膜が形成される傾向があるため、結果として担持用顆粒群の液状界面活性剤組成物に対する吸収度が低下する傾向がある。したがって、かかる観点からは、担持用顆粒群中の界面活性剤含有量はより少ない方が好ましく、むしろ界面活性剤を存在させない方が好ましい。以上のことから、界面活性剤の担持用顆粒群中の含有量は0～5重量%が好ましく、0～3重量%がより好ましく、0～2重量%が更に好ましく、0～1重量%が中でも好ましく、その中でも実質的に含有しないことが最も好ましい。

【0093】界面活性剤の例としては、後述の担持用顆粒群に担持させる液状界面活性剤組成物と同じものを用いることができる。

【0094】尚、非晶質珪酸塩は、担持用顆粒群の顆粒強度を高める作用を有するが、担持用顆粒群に含まれる水不溶性物質としてアルミノ珪酸塩を使用した場合、非晶質珪酸塩が担持用顆粒群を作製するための調製液に配合されていると経時的に水に難溶化する凝集塊を形成することから、本発明の担持用顆粒群に実質的に含まれないことが好ましい。又、結晶性珪酸塩も調製液に溶解して非晶質化することから非晶質珪酸塩と同様に調製液に配合しないことが好ましい。又、アルミノ珪酸塩を使用しない場合においても該珪酸塩を調製液に配合すると噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群の溶解速度が低下する傾向を示すことから、調製液に含有される珪酸塩は、担持用顆粒群に含有される珪酸塩を除く水溶性珪酸塩に対して10重量%以下とするのが好ましく、より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、中でも好ましくは2重量%以下、その中でも好ましくは1重量%以下、最も好ましくは実質的に含まないことである。

【0095】又、担持用顆粒群中には、蛍光染料、顔料、染料、酵素等の補助成分を含むことができる。該補助成分の含有量は担持用顆粒群中の10重量%以下が好ましく、より好ましくは5重量%以下、特に好ましくは2重量%以下である。

【0096】4、界面活性剤担持用顆粒群の製造方法
本発明の界面活性剤担持用顆粒群は、以下に記す工程（a）及び工程（b）を含む製法により調製することが出来る。

工程（a）：第1工程としてアクリル酸重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を調製する工程。

工程（b）：工程（a）の調製液を噴霧乾燥する工程。

【0097】工程（b）は工程（a）で得られた調製液を乾燥して界面活性剤担持用顆粒群を得る工程である。該乾燥の方法に関しては、あらゆる乾燥方法、例えば凍結乾燥、減圧乾燥等を用いることができるが、より微細

なパーケイトを析出させて液状組成物の担持のために有効に作用させる観点から、調製液を瞬間乾燥することが好ましく、特に好ましい乾燥法は噴霧乾燥法である。噴霧乾燥塔は向流塔、並流塔の何れの形態も使用可能であるが、生産性の点から向流塔が好ましい。又、噴霧乾燥塔の熱源としてパルス燃焼機を用いたパルス衝撃波乾燥機も好ましい乾燥装置の一つとして例示される。パルス衝撃波乾燥機では調製液の液滴が衝撃波を伴った高温の燃焼ガス中で乾燥されるために、液滴の乾燥速度が速くなる。パルス衝撃波乾燥機の一例としてパルコン（大阪富士工業（株）製）がある。工程（a）について以下に詳述する。

【0098】4-1. 調製液における微細パーケイトの生成、添加及び粉砕による微細化
工程（a）は、アクリル酸系重合体と炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液を調製する工程であるが、噴霧乾燥工程で微細なパーケイトをより多く析出させることによって界面活性剤担持用顆粒の担持能を更に向上させる観点から、以下に述べる微細パーケイト析出工程（I）～（II）の工程の少なくとも一つ以上及び／又は微細パーケイトを調製液に添加する工程（IV）及び／又は調製液中のパーケイトを粉砕する工程（V）を工程（a）に含むことが好ましい。ここで、工程（I）～（II）は、調製液に溶解している炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムから微細パーケイトを析出させる工程である。該工程で析出するパーケイトは、調製液の液相より生成し、且つアクリル酸系重合体の作用を受けた微粒子である。また、工程（IV）は、微細なパーケイトを調製液に添加することによって微細パーケイトを調製液中で析出させた場合と同じ効果を発現させるものである。また、工程（V）は、調製液中で粗大パーケイト、例えば炭酸ナトリウム粒子を核として生成したパーケイト等粉砕によって微細化或いは微細パーケイトを更に微細化するものである。

【0099】工程（I）～（V）を施す前の調製液は公知の方法により調製されるものであり、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。ただし、配合した炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムが調製液において完全に溶解しない場合には、パーケイトを効率よく生成させる観点から、炭酸ナトリウムを配合する前に硫酸ナトリウムを配合することが好ましい。また、後述の結晶析出剤及び微細パーケイトを配合する場合は、該結晶析出剤をアクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの後に配合することが好ましい。水不溶性物質を配合する場合は、パーケイトの析出及び添加及び粉砕による調製液の粘度上昇を抑制する観点から、微細パーケイトを析出及び添加及び粉砕させる前に水不溶性物質を配合してもよいし、該調製液の製造効率を上げる観点から、後に配合してもよい。工程（a）における工

程（I）～（V）について述べる。

【0100】4-1-1. 工程（I）結晶析出剤による析出

微細パーケイトを調製液中に析出させる方法について検討した結果、結晶析出剤によって析出させる方法を見出した。即ち、調製液の溶液に溶け込み微細パーケイトを析出させる効果を有する結晶析出剤を調製液に添加することによって、調製液に溶解していた炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムから微細パーケイトを析出させることができる。結晶析出剤による析出法について更に詳述する。

【0101】結晶析出剤とは、該析出剤を添加する前の調製液に含有される炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウム以外の物質であって、調製液に添加することによってパーケイトを析出させる効果を持つ物質である。

【0102】先ず、結晶析出剤が水溶性物質である場合について、結晶析出剤を添加する前の調製液が炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する場合、結晶析出剤は、該析出剤が添加された温度において、その溶解強度が炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの複塩であるパーケイトの溶解強度よりも大きいものである。ここでいう溶解強度とは、溶解のし易さを意味する。結晶析出剤として用いることのできる物質は次のような方法で求められる。例えば、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する飽和溶液に塩化ナトリウムを添加すると、塩化ナトリウムが溶解して、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの複塩であるパーケイトの微細な針状結晶が凝集することなく析出する。この場合、塩化ナトリウムは、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを含有する調製液に対する好ましい結晶析出剤である。

【0103】結晶析出剤によって調製液に析出するパーケイトは微細なものである。調製液に析出した該結晶の大きさについては、前述したインライン式粒体液滴モニタリングシステム（LAS-ENTEC製「TSUB-TEC M100」）を用いることで測定できる。

【0104】又、結晶析出剤による微細結晶析出効果は、該インライン式粒体液滴モニタリングシステムによって該析出剤を添加した後に見られる経時的な粒子数の増加として確認することができる。

【0105】結晶析出剤の微細結晶析出効果の確認方法について例示する。先ず、下記の方法によって炭酸ナトリウムと炭酸ナトリウムを共に含む飽和溶液を調製する。調製液の調製温度に調整したイオン交換水1500gに炭酸ナトリウム（無水中性芒硝、四国化成（株）製）を400g加え、調製液の調製温度とした恒温槽にて20分間十分に攪拌して溶解させる。更に炭酸ナトリウム（デンス灰、セントラル硝子（株）製）を400g加え、30分間攪拌することによって懸濁液を調製する。該懸濁液を静置した後の上澄みを回収する方法或い

は該懸濁液をろ過する方法によって硫酸ナトリウム/炭酸ナトリウムの飽和溶液を調製する。尚、ここでの調製液の調製温度とは、30～80℃の温度範囲のいずれかの温度をいう。

【0106】1Lのステンレスビーカーに上記いずれかの方法で調製した硫酸ナトリウム/炭酸ナトリウム飽和溶液1000gを秤採り、スラリー等の調製温度とした恒温槽にて2×4cmの3枚のプロペラ羽のついた攪拌翼を200r/minの速度で回転させて攪拌する。供試サンプル100gを30秒以内で添加して60分間攪拌を続ける。60分後にパーケイトの結晶が析出した場合、該供試サンプルは、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムに対する結晶析出物である。尚、析出物は、X線回折、元素分析等の分析を行うことで同定する。

【0107】結晶析出剤としては、例えば、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウムの塩化物、臭化物、沃化物、弗化物等のハロゲン化物のような溶解強度の高い塩類があげられる。又、エタノール、メタノール、アセトン等の水と相溶する溶剤や、水不溶性物質の中で（無水）ゼオライト等の水和力の大い物質も結晶析出剤として挙げられる。

【0108】溶解強度の観点からは、臭化物、沃化物が好ましいが、洗剤粒子群の保存安定性等の観点からは、塩化物が好しく、又洗浄性能に与える影響から、アルカリ金属塩が好ましい。中でも経済的見地から塩化ナトリウムが特に好ましい。

【0109】尚、結晶析出剤の界面活性剤担持用顆粒群*

$$\text{溶解率}(\%) = (100 \times S_1 \times Q_1) / (P_1 \times T_1) \quad (1)$$

【0112】又、調製液への炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムの配合手順に関しては、硫酸ナトリウムを十分に溶解させた後に炭酸ナトリウムを添加するのが担持用顆粒群の担持能を高める観点から好ましい。

【0113】調製液の水分量は、炭酸ナトリウム粒子を核として生成する平均粒径40μm以上の粗大パーケイト粒子を減速すると共に結晶析出剤の効果を十分に発現させる観点から、より好ましくは35～65重量%、40～60重量%が最も好ましい。又、調製液の温度に関しては、水溶性塩類の溶解量及びポンプ送液性の点で好ましくは30～80℃であり、さらに好ましくは35～75℃である。

【0114】調製液の調製方法としては、例えば、最初に配合水の全て又は殆ど全てを混合槽に加え、好ましくは水温が設定温度にはば到達した後に、他の成分を逐次添加する。好ましくは添加順序としては、最初に液状成分並びに硫酸ナトリウム及び炭酸ナトリウム等を添加する。又、ゼオライト等の水不溶性物質及び染料等の少量の補助成分も添加できる。ただし、調製液の溶液部分が飽和している状態或いは結晶析出剤が溶解した時点で溶液部分が飽和する状態とした後に結晶析出剤を添加する。水不溶性物質は結晶析出剤の前に添加しても、後に

*中の含有量は、十分な結晶析出効果を発現させる観点及び洗剤組成物とした時の洗浄性能を維持する観点から、0.2～3.5重量%が好ましく、0.5～3.0重量%がより好ましく、1～2.5重量%が更に好ましく、1.5～2.0重量%が中でも好ましく、2～1.5重量%が特に好ましい。

【0110】又、水溶性の結晶析出剤の調製液への溶解率は、調製液の溶液部分により多く溶け込むことによってより多数の析出物を発生させて噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群の液状組成物に対する担持サイトをより好ましい構造とする観点から、高い方が好ましい。結晶析出剤の溶解率は、好ましくは75重量%以上、より好ましくは80重量%以上、更に好ましくは85重量%以上、中でも好ましくは90重量%以上、中でも好ましくは95重量%以上、最も好ましくは完全に溶解することである。

【0111】調製液における結晶析出剤の溶解率は公知の分析手法を組み合わせるによって測定できる。例えば、調製液を減圧透過し、濾液中の水分濃度P

1(%)を遠赤外線ヒート式水分計（島津製作所（株）製）等で測定する。更に濾液中の結晶析出剤濃度S1(%)をイオンクロマトグラフィー等で求める。調製液の水分量をQ1(%)とし、調製液における結晶析出剤の含有率をT1(%)とすると、次式によって結晶析出剤の溶解率が算出される。但し、算出される上記溶解率が100%を超える場合は、溶解率は100%とする。

添加しても、前と後に分離して添加しても構わない。最終的に均質な調製液を得るために、調製液に全成分を添加した後に、好ましくは10分以上、より好ましくは20分以上、更に好ましくは30分以上混合する。

【0115】4-1-2.工程(II)調製液の濃縮による析出

微細パーケイトを析出させる方法について検討した結果、調製液を濃縮することによって析出させる方法を見出した。即ち、アクリル酸系重合体の存在下で溶解状態にある炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムから濃縮によってパーケイトを析出させる操作を行うことによって調製液に微細な該結晶を多数発生させることができる。

調製液の濃縮による析出法について更に詳述する。

【0116】先ず、濃縮する前の調製液は公知の方法により調製すれば良く、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。ただし、調製液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムが完全に溶解しない場合には、炭酸ナトリウムの前に硫酸ナトリウムを配合するのが好ましい。前述した結晶析出剤を配合する場合は、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを配合した後に配合するのが好ましく、調製液の濃縮操作の後に

配合してもよい。又、水不溶性物質を配合する場合は調製液の濃縮前に配合しても良く、濃縮後に配合してもよい。

【0117】濃縮前の調製液（但し、結晶析出剤を配合する場合はその配合前の調製液）に存在している粗大パーケイトの量が少ないほど、噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群の担持能は高くなる。従って、該濃縮前の調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は50～100重量%が好ましく、70～100重量%がより好ましく、90～100重量%が特に好ましい。溶解率が100重量%に満たない場合には、後述の湿式粉碎機等を用いて該調製液を粉碎して未溶解物を微細化することも好ましい態様である。調製液の湿式粉碎は濃縮スラリーに対して行っても構わない。尚、炭*

$$\text{溶解率}(\%) = (100 \times S_2 \times Q_2) / (P_2 \times T_2) \quad (2)$$

【0119】次に、調製液を濃縮することにより、該調製液に溶解している水溶性塩類を析出させる。濃縮のための装置としては、一般に普及している濃縮装置であればどのようなものでもよい。例えば、液が蒸発缶内部の加熱管内を沸騰しつつ上昇し、中央の濃縮液捕集管に集まって落下し自然循環する自然循環式蒸発缶や、蒸発缶と加熱缶の間を循環ポンプを用いて液を高速で循環させ、蒸発缶で水分を蒸発させる外周加熱強制循環式蒸発缶や、液を型型加熱缶の上部から流入させ、加熱管内壁を均一な液膜となって流下する間に蒸発濃縮が行われる薄膜流下式蒸発缶があり、これらは単独で用いてもよいし多量効用化してもよい。減圧した蒸発缶中に沸点以上に加熱した液を射出することにより水分を蒸発させるフラッシュ型蒸発装置も有効である。

【0120】本発明で用いる調製液は濃縮に伴って水溶性塩類の結晶を生じさせるため、スケールが濃縮装置内に付着しやすい。そのため、付着したスケールを除去できる機能を有した濃縮装置やスケールが付着し難い構造の濃縮装置を用いることがより好ましい。前者の装置としては、上述した薄膜流下式蒸発缶にスケール掻き取り用の掻排羽根を備えた装置、例えばワイブレン（神鋼パナック（株）製）がある。後者の装置としては、プレートタイプのヒータリングエレメントを蒸発缶内部に持ち、減圧下でのヒータリングエレメントの表面に液を流すことにより濃縮を行うロスコエバポレーター（住友重機（株）製）がある。

【0121】4-1-3、工程(III)調製液の温度調整による析出

微細パーケイトを析出させる方法について検討した結果、調製液に溶解している炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解量が低下するように調製液の温度を変える方法を見出した。即ち、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解量が低下するように調製液の温度調整を行い、溶解状態にある炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムをアクリル系重合体の存在下で析出させることによ

*炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は以下の方法によって測定される。

【0118】調製液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有率 T_2 （%）をイオンクロマトグラフィー等によって求める。又、調製液を減圧濾過し、濾液中の水分濃度 P_2 （%）を連赤外線計式水分計（島津製作所（株）製）等によって測定する。更に濾液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計濃度 S_2 （%）をイオンクロマトグラフィー等によって求める。調製液の水分量を Q_2 （%）とし、調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計含有率を T_2 （%）とすると、次式によって炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率が算出される。但し、算出される上記溶解率が100%を超える場合は、溶解率は100%とする。

て、調製液に微細なパーケイトを多数発生させることができる。調製液の温度調整による析出法について更に詳述する。

【0122】先ず、温度変化操作を行う前の調製液は公知の方法により調製されば良く、前述した結晶析出剤を配合する場合は、アクリル系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムを配合した後に配合する方が好ましく、調製液の温度変化操作後に結晶析出剤を配合してもよい。又、水不溶性物質を配合する場合は調製液等の温度変化操作前に配合しても良く、温度変化操作後に配合してもよい。又、アクリル系重合体の一部を該操作後の調製液に配合してもよい。それにより析出する水溶性塩類の結晶の大きさを調節することもできる。

【0123】温度変化操作前の調製液に存在している粗大パーケイトの量が少ないほど、得られる界面活性剤担持用顆粒群の担持能は高くなる。従って、温度変化操作前の調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は、50～100重量%が好ましく、70～100重量%がより好ましく、90～100重量%が特に好ましい。溶解率が100重量%に満たない場合には、後述の湿式粉碎機等を用いて該調製液を粉碎して粗大パーケイトを微細化することも好ましい態様である。調製液の湿式粉碎は温度変化操作後の調製液に対して行っても構わない。尚、炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの合計の溶解率は前述した方法によって測定される。

【0124】次に、調製液の温度を変化させることにより、溶解している炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの一部をパーケイトとして析出させる。調製液の温度を変化させる方法としては、調製液を調整する際に外部ジャケットや内部コイル等を備えた装置を使用し、これらを用いて加熱/冷却する方法等が挙げられる。

【0125】温度変化操作を行う前の調製液の温度は、該調製液に含まれる炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解率が高くなるように設定することが好ましい。

【0126】温度変化操作後の調製液の温度は、該調製液における炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの溶解率が低くなるように設定するが、炭酸ナトリウムや硫酸ナトリウムは30～40℃で最大の溶解量を示すため、これらの原料を用いる場合は温度変化操作前の調製液を40℃程度に調整し、温度変化操作後の調製液の温度を50～70℃に調整して行うのが好ましい。

【0127】なお、調製液の温度を変化させることに併せて調製液を例えば、フラッシュ濃縮等を行うことで、溶解している水溶性塩類の析出を促進することも好ましい態様である。

【0128】4-1-4. 工程(IV) 調製液への微細バークアイト粒子の添加

微細バークアイトを調製液中で析出させた場合と同じ効果を発現させる方法を検討した結果、バークアイトの微粒子を調製液に添加する方法を見出した。

【0129】該微粒子を添加する前の調製液は公知の方法により調製するが、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。ただし、調製液中の炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムが完全に溶解しない場合には、炭酸ナトリウムの前に硫酸ナトリウムを配合するのが好ましい。前述の結晶析出剤を配合する場合はアクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムの後に該結晶析出剤を配合するのが好ましい。水不溶性物質を配合する場合は調製液にバークアイトの微粒子を添加する前に配合してもよいし、後に配合してもよい。

【0130】尚、バークアイトの微粒子の製造法としては、市販されている該物質を微粉砕することが考えられるが、水溶性ポリマーの存在下で微細結晶化させたものであることがより好ましい。具体的には、炭酸ナトリウムと硫酸ナトリウムをアクリル酸系重合体と共に水に溶解させ、噴霧乾燥等により結晶化させ、これを粉砕機により微細化してバークアイト微粒子とする。微粉砕機としてはローラミル、ボールミル、衝撃式粉砕機等があり、ローラミルとしてはUSVミル(宇部興産(株)製)、MRSミル(三菱重工(株)製)、SHミル(IIH製)等があり、ボールミルとしてはダイナミックミル(三井三池化工(株)製)、パイプレーションミル(中央化工機商事(株)製)等があり、衝撃式粉砕機としてはアトマイザー、バルブレイザー(いずれも不二バーク(株)製)等がある。

【0131】又、バークアイト微粒子は、平均粒径の小さいものほど工程(b)にて噴霧乾燥して得られる界面活性剤担持用顆粒群の担持能向上効果は大きくなる。この観点から、該微粒子の平均粒径は、40μm以下であることが好ましく、35μm以下がより好ましく、30μm以下が更に好ましく、25μm以下が中でも好ましく、20μm以下とすることがその中でも好ましく、15μm以下とすることが更にその中でも好ましく、10

μm以下とすることが特に好ましい。尚、該平均粒径は、下記の方法によって測定される。

【0132】1Lのステンレスビーカーにエタノール1000gを秤取り、20℃の恒温槽にて2×4cmの3枚のプロペラ羽のついた攪拌翼を200r/minの速度で回転させて攪拌する。続いて上述した微粒子を20g投入する。10分間測定した時点の粒度分布を前述したLASENTEC製「インライン式粒度モニタリングシステム(TSUB-TEC M100)」にて同様の方法で測定する。尚、メジアンコード(粒子数の積算値が50%時の粒径)を平均粒径とする。

【0133】4-1-5. 工程(V) 調製液の湿式粉砕 微細バークアイトを調製液中で析出させた場合と同じ効果を発現させる方法を検討した結果、調製液を湿式粉砕する方法を見出した。該調製液を湿式粉砕する方法によって、調製液中において炭酸ナトリウム粒子を核として生成した粗大バークアイトを微細化することができ、更には微細バークアイトをより微細化することができる。湿式粉砕する前の調製液は公知の方法により調製するが、アクリル酸系重合体並びに炭酸ナトリウム及び硫酸ナトリウムはどのような順序で配合しても構わない。水不溶性物質を配合する場合は調製液を湿式粉砕する前に配合してもよいし、湿式粉砕した後には配合してもよいが、水不溶性物質の凝集塊を解砕して均一に分散させる観点から湿式粉砕する前に配合する方が好ましい。例えば、水不溶性物質である結晶性アルミノ珪酸塩は、湿式粉砕の前に配合することによってカルシウム交換速度を向上することができる。

【0134】又、調製液に含まれるバークアイトは、細かく粉砕するほど工程(b)にて噴霧乾燥して得られる界面活性剤担持用顆粒群の担持能向上効果は大きくなる。調製液の湿式粉砕は、調製液中に存在するバークアイトを粉砕することによって噴霧乾燥後に得られる担持用顆粒群中の担持サイトの形成に該バークアイトを利用し得るものとするものである。例えば、アクリル酸系重合体及び硫酸ナトリウムに続いて炭酸ナトリウムを配合することによって、調製液にバークアイトを形成させた場合、該バークアイトは、その大部分が添加した炭酸ナトリウムの表面で形成した粗大粒子として存在する。バークアイトは、このような粗大粒子として存在すれば担持用顆粒群の担持サイトの形成に殆ど寄与し得ないが、湿式粉砕で微細化することによって担持用顆粒群における担持サイトの形成に有効に利用され、該顆粒群の担持能が向上される。

【0135】粉砕の装置については、一般に知られている湿式粉砕装置であればどのようなものでもよい。通常用いられる湿式粉砕装置としては、(i)粉砕メディアを利用して微粉砕する装置、(ii)粉砕羽とステーターとのギャップ間で微粉砕する装置の装置がある。

【0136】(i)としては、堅型の円筒状ベッセル内のメディアを攪拌翼もしくは攪拌ディスクで攪拌しながら、ベッセル下部より処理液を供給してメディアの流動速度差によって生じる剪断力により粉砕を行い、ベッセル上部より処理液を排出する装置がある。このような装置の連続型として、サンドグラインダー（五十嵐機械製造（株）製）、ユニバーサルミル（（株）三井三池製作所製）があり、回分型としてアクマイザ（ホソカワミクロン（株）製）がある。同様の構造を持った横型の連続型として、ダイノミル（WAB社製）がある。又、円筒状のローターとそれを包むような環状のケーシングからなり、ローターの下部中心から供給した処理液をメディアの高速回転力によって粉砕を行うダイヤモンドファインミル（三菱重工業（株）製）、ゴボール・ミル（神鋼パナテック（株）製）がある。

【0137】(ii)としては、粉砕歯を持ったローターステータから構成され、処理液がこの隙間を通過する際、剪断力を繰り返し与えることによって粉砕するコロイド・ミル（神鋼パナテック（株）製）、トリゴナル（三井三池化工機（株）製）がある。同様の粉砕機構を持つが、ローターステータが砥石であるグローミル（（株）グローエンジニアリング製）、マスコロイダー（増幸産業（株）製）、コランダム・ミル（神鋼パナテック（株）製）がある。又、第1タービンとステーターで剪断粗粉砕し、第2ローターとステーターで微粉砕するホモミククラインミル（特殊機化工業（株）製）がある。更に、乳化分散・均一混合・微粒化機能を兼ね備えた湿式乳化分散機で、高速回転する特殊形状の回転子と、それに噛み合う固定子により液にメガヘルツ単位の強力な衝撃を与え、高圧ホモジナイザー並みの分散効果を得ることができるキャビトロン（太平洋機工（株）製）がある。

【0138】5. 界面活性剤担持用顆粒物の物性
本発明の担持用顆粒物の嵩密度は、液状界面活性剤組成物の担持容量を確保する観点及び液状界面活性剤組成物を担持した後の嵩密度を確保する観点から、 $300 \sim 1000 \text{ g/L}$ が好ましく、 $350 \sim 800 \text{ g/L}$ がより好ましく、 $400 \sim 700 \text{ g/L}$ が更に好ましく、 $450 \sim 600 \text{ g/L}$ が特に好ましい。

【0139】又、担持用顆粒群に液状界面活性剤組成物を担持してなる洗剤粒子群を含む洗剤組成物を使用した際の粉立ち性及び溶解性の観点から担持用顆粒群の平均粒径としては、 $140 \sim 600 \mu\text{m}$ が好ましく、 $160 \sim 500 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $180 \sim 400 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0140】担持用顆粒群の赤外線水分計で測定した水分量は、該顆粒群の液状界面活性剤組成物の担持容量を多くする観点から少ない方が好ましく、好ましくは14重量%以下、より好ましくは10重量%以下、更に好ましくは6重量%以下、最も好ましくは2%以下である。

【0141】尚、前記の嵩密度、平均粒径及び水分量は、後述の物性の測定方法に記載の方法で測定することができる。

【0142】6. 洗剤粒子群の組成及び物性
本発明の洗剤粒子群は、前記担持用顆粒群に界面活性剤組成物を担持させてなるものである。

【0143】界面活性剤組成物において、陰イオン性界面活性剤及び非イオン性界面活性剤をそれぞれ単独で用いることもできるが、両者を混合して用いるのがより好ましい。特に 30°C 以下に融点を有する非イオン性界面活性剤を用いる場合は、界面活性剤の融点を上昇させる作用を有する、融点 $45 \sim 100^\circ\text{C}$ 、分子量 $1000 \sim 3000$ の水溶性非イオン性有機化合物（以下、融点上昇剤という）又はこの水溶液を併用する事が好ましい。なお、本発明で用いることのできる融点上昇剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等が挙げられる。又、両性界面活性剤や陽イオン性界面活性剤を目的に合わせ併用することもできる。又、アルキルベンゼンスルホン酸等の陰イオン性界面活性剤を洗剤粒子群中に $5 \sim 25$ 重量%配合することによって、低温の水の中における洗剤粒子群の分散性を向上する効果が発揮される。

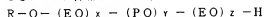
【0144】界面活性剤組成物としては、例えば、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤及び両性界面活性剤よりなる群から選ばれた1種以上を用いることができる。陰イオン性界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸、 α -スルホ脂肪酸塩又はこのエステル、アルキル又はアルケニルエーテルカルボン酸、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤等が例示される。特に炭素数 $10 \sim 14$ の直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、炭素数 $10 \sim 18$ のアルキル硫酸塩又はアルキルエーテル硫酸塩があげられ、対イオンとしてはナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、モネタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミンが好ましい。

【0145】更に、消泡効果を得るために脂肪酸塩を併用することができる。好ましい脂肪酸の炭素数は、 $12 \sim 18$ である。

【0146】非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル又はアルケニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキル又はアルケニルエーテル、商標ブルロニックに代表されるポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレンアルカリン、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルグルコースアミド、アルキルアミノオキサイド等があげられる。中でも親水性の高いものと油と混和した際に生じる液晶の形成能の低い若しくは液晶を生じないものが好まし

33

く、ポリオキシアルキレンアルキル又はアルケニルエーテルが特に好ましい。好ましくは炭素数が10~18、好ましくは12~14であり、平均付加モル数が好ましくは5~30、より好ましくは7~30、更に好ましくは9~30、特に好ましくは11~30であるアルコールのエチレンオキシド（以下EO）付加物、その他に炭素数8~18のアルコールのEO付加物及びプロピレンオキシド（以下PO）付加物であることが好ましい。付加順序としてはEOを付加した後にPOを付加したものと、POを付加した後にEOを付加したもの、あるいはEOとPOをランダムに付加したものをいうことができるが、特に好ましい付加順序を有するものとしては、EOを付加した後、POをブロック付加し、更にEOをブロック付加した一般式：



〔式中、Rは炭素数8~18の炭化水素基、好ましくはアルキル基又はアルケニル基、EOはオキシエチレン基、POはオキシプロピレン基、X、Y及びZはそれぞれ平均付加モル数を表す。〕で表されるものであり、その中でも最も好ましい平均付加モル数の関係に關しては、 $X>0$ 、 $Z>0$ 、 $X+Y+Z=6\sim14$ であり、 $X+Z=5\sim12$ であり、 $Y=1\sim4$ である。

〔0147〕陽イオン性界面活性剤としては、アルキルトリメチルアンモニウム塩等の第4アンモニウム塩等が挙げられる。

〔0148〕両性界面活性剤としては、カルボベタイン型のもの、スルホベタイン型のもの等が例示される。

〔0149〕陰イオン性界面活性剤の配合量は、非イオン性界面活性剤100重量部に對し0~300重量部が好ましく、更に好ましくは20~200重量部、特に好ましくは30~180重量部である。非イオン性界面活性剤の融点上昇剤の配合量は、非イオン性界面活性剤100重量部に對し1~100重量部が好ましく、更に好ましくは5~50重量部である。この範囲において、界面活性剤組成物は、該組成物の流動点以上の温度で該組成物の粘度が10Pa・s以下、好ましくは5Pa・s以下、特に好ましくは2Pa・s以下となる温度域を有し、且つ該組成物の流動点より低く非イオン性界面活性剤の融点より高い温度範囲において該組成物の進入硬度が10kPa以上、好ましくは30kPa以上、特に好ましくは50kPa以上となる温度域を有すること、該組成物及び洗剤粒子群の製造時の取り扱い性が良好となることと洗剤粒子群の保存時における非イオン性界面活性剤のシミ出しを抑制できることから、好適である。

〔0150〕界面活性剤組成物の物性値は以下の方法により測定することができる。流動点は、JIS K2269の方法により測定することができる。融点は、FP800サーモシステムの「メトラーFP81」（Met

34

粘度計（TOKYO KEIKI社製「DVM-B型」）、ローターNo. 3、60r/minの条件で測定して求める。又、該条件での測定値が2Pa・sを越え、測定不能となる場合は、ローターNo. 3、12r/minの条件で測定して求める。進入硬度は、レオメーター（「NRM-3002D」、不動工業（株）製）と直径8mm、底面積0.5cm²の円形アダプター（No. 3、8φ）を用い、アダプターが界面活性剤組成物の内部に進入速度20mm/minで20mm進入したときの荷重を円形アダプターの底面積で除した値である。

〔0151〕界面活性剤組成物の添加量は、洗浄性及び溶解性の観点から、担持用顆粒群100重量部に対して、10~100重量部の範囲が好ましく、20~80重量部の範囲がより好ましく、30~60重量部の範囲が特に好ましい。こゝでいう界面活性剤組成物の添加量とは、調製液に界面活性剤が添加されていても、その界面活性剤の添加量を含まないものである。

〔0152〕界面活性剤組成物と担持用顆粒群とを混合する際に、所望により該顆粒群以外の粉体原料を添加してもよく、その添加量としては該顆粒群100重量部に対して、0~150重量部が好ましい。粉体原料としては、例えば、アルミノケイ酸塩、SKS-6（クラリアント社製）等の結晶性シリケート等が挙げられる。

〔0153〕又、洗剤粒子群には、上記の界面活性剤組成物以外の成分として担持用顆粒群において例示した水溶性ポリマー、水溶性塩類、水不溶性物質、その他の成分を含むことができる。尚、水不溶性物質を使用する際には、後述する結晶性塩酸塩等も含有することができる。

〔0154〕尚、バインダーとなりうる界面活性剤等の成分と粉体原料を用いて洗剤粒子群を製造した際には、洗剤粒子群は該成分による凝集層で被覆されて担持用顆粒群の物性等を外観からのみでは確認できない場合がある。この場合における担持用顆粒群の物性等を確認する方法の一つとして、洗剤粒子群から有機溶媒可溶分を抽出し、担持用顆粒群を分離することによって確認することがあげられる。又、抽出に用いる有機溶媒の種類は洗剤粒子の各構成単位を結合しているバインダー物質の種類によって適宜選択する。

〔0155〕以下に溶媒抽出による界面活性剤担持用顆粒群の物性等の確認方法を例示する。總分・秤量した洗剤粒子群15gをウォーターバスで加温した95%エタノール300mLによって1時間還流操作した後、熱エタノールで十分に洗浄しながら徐々にエタノール不溶分を吸引濾過で濾別する。分離したエタノール不溶分を24時間減圧下で乾燥した後、不溶分の顆粒構造を破壊しないように注意深く回収する。このような操作を数回行い100gのエタノール不溶分を得る。得られたエタノール不溶分をJIS Z 8801の標準値を用いて1

0 分間振動させた後、各層上の重量の測定及び上記各目
 開き篩にて分級された顆粒を観察・分析し、得られた顆
 粒群が本発明の担持用顆粒群であるか否かの確認及び後
 工程で添加されたエタノール不溶分の有無の確認を行
 う。エタノール不溶分中に担持用顆粒群に後工程で添加
 されたエタノール不溶分が確認される場合には、後工程
 添加分による粒度分布への影響を取り除いて担持用顆粒
 群の平均粒径を求める。即ち、適正に選択された溶媒あ
 るいはその組み合わせによって溶媒不溶分の分別操作を
 行うことによって、界面活性剤組成物及び後工程で添加
 された成分等を除いた後、担持用顆粒群の物性等を確認
 することができる。

【0156】本発明による洗剤粒子群の好ましい物性
 は、以下の通りである。嵩密度は、好ましくは $500 \sim$
 1000 g/L 、より好ましくは $600 \sim 1000 \text{ g/L}$ 、
 特に好ましくは $650 \sim 850 \text{ g/L}$ である。平均
 粒径は、好ましくは $150 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好まし
 くは $180 \sim 400 \mu\text{m}$ である。

【0157】7. 洗剤粒子群の製法
 洗剤粒子群を得る好適な製法は、以下の工程 (I) を含
 んでなり、更に必要に応じて工程 (II) を含んでもよ
 い。

工程 (I)：界面活性剤組成物が液状の条件下にて、本
 発明の製法で得られた界面活性剤担持用顆粒群と混合す
 る工程。

工程 (II)：工程 (I) で得られた混合物と表面被覆剤
 とを混合し、粉末洗剤粒子群の表面を該表面被覆剤で被
 覆する工程。但し、工程 (II) は解砕が同時に進行する
 場合も含める。

【0158】<工程 (I)>担持用顆粒群へ界面活性剤
 組成物を担持させる方法としては、例えば、回分式や連
 続式の混合機を用いて、担持用顆粒群と界面活性剤組成
 物とを混合する方法が挙げられる。ここで、回分式で行
 う場合に、混合機への仕込み方法としては、(1) 混合
 機に先ず担持用顆粒群を仕込んだ後、界面活性剤組成物
 を添加する、(2) 混合機に担持用顆粒群と、界面活
 性剤組成物を少量ずつ仕込む、(3) 担持用顆粒群の一部
 を混合機に仕込んだ後、残りの担持用顆粒群と界面活
 性剤組成物とを少量ずつ仕込む等の方法をとることができ
 る。

【0159】界面活性剤組成物の中で、実用上の温度範
 囲内、例えば、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ において昇温しても固体あ
 るいはペースト状で存在するものについては、これらを
 予め、粘性の低い非イオン性界面活性剤、非イオン性界
 面活性剤水溶液又は水中に、分散又は溶解させて界面活
 性剤組成物の混合液又は水溶液を調製し、該混合液又は
 水溶液の形態で担持用顆粒群に添加すれば良い。この方
 法により、固体あるいはペースト状で存在する界面活
 性剤組成物も容易に担持用顆粒群に添加することができ
 る。粘性の低い界面活性剤組成物又は水と固体あるいは

ペースト状の界面活性剤組成物の混合比率は、得られる
 混合液又は水溶液が噴霧可能である粘度範囲であれば好
 ましい。

【0160】上記混合液の製法は、例えば、粘性の低い
 界面活性剤又は水に固体あるいはペースト状の界面活
 性剤組成物を投入して混合する方法や、粘性の低い界面活
 性剤中又は水中で界面活性剤の酸前駆体、例えば、陰イ
 オン性界面活性剤の酸前駆体をアルカリ剤（例えば水酸
 化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液）で中和す
 ることにより界面活性剤組成物の混合液を調製してもよ
 い。

【0161】又、この工程において、界面活性剤組成物
 の添加前、界面活性剤組成物の添加と同時に、界面活性
 剤組成物の添加途中、又は界面活性剤組成物添加後に陰イ
 オン性界面活性剤の酸前駆体を添加することも可能である。
 陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加すること
 で、界面活性剤の高配合化、担持用顆粒群の担持能、担
 持能コントロール及び洗剤粒子群の非イオン性界面活
 性剤のシミ出し抑制、流動性等の物性・品質の向上が可能
 となる。

【0162】本発明で用いることのできる陰イオン性界
 面活性剤の酸前駆体としては、例えば、アルキルベンゼ
 ンスルホン酸、アルキル又はアルケニルエーテル硫酸、
 アルキル又はアルケニル硫酸、 α -オレフィンスルホン
 酸、 α -スルホン化脂肪酸、アルキル又はアルケニルエ
 ーテルカルボン酸、脂肪酸等が挙げられる。脂肪酸を界
 面活性剤の添加後に添加することが洗剤粒子群の流動性
 向上の観点より特に好ましい。

【0163】陰イオン性界面活性剤の酸前駆体の使用量
 は、担持用顆粒群 100 重量部に対して $0.5 \sim 3.0$ 重
 量部が好ましく、 $1 \sim 2.0$ 重量部がより好ましく、 $1 \sim$
 1.0 重量部がさらに好ましく、 $1 \sim 5$ 重量部が特に好ま
 しい。なお、該酸前駆体の使用量は、本発明における界
 面活性剤組成物の量には算入しない。又、陰イオン性界
 面活性剤の酸前駆体の添加方法としては、常温で液体の
 ものは噴霧して供給することが好ましく、常温で固体の
 ものは粉末として添加してもよく、溶融させた後噴霧し
 て供給してもよい。ただし、粉末に添加する場合は、粉
 末が溶融する温度まで混合機中の洗剤粒子群の温度を昇
 温するのが好ましい。

【0164】好ましい混合装置としては具体的には、以下
 のものが挙げられる。回分式で行う場合は、(1) ～
 (3) のものが好ましい。(1) ヘンシェルミキサー
 (三井三池化工機 (株) 製)、ハイスピードミキサー
 (深江工業 (株) 製)、パナチカルグラニューター
 ((株) パウレック製)、レディゲミキサー (松坂技研
 (株) 製)、プロシエアミキサー (太平洋機工 (株)
 製)、特開平 $10-296064$ 号公報、特開平 $10-296065$
 号公報記載の混合装置等、(2) リボン
 ミキサー (日和機械工業 (株) 製)、パッチニーダー (佐

竹化学機械工業(株)製)、リボコーン(株)大川原製作所製)等、(3)ナウターミキサー(ホソカワミクロン(株)製)、SVミキサー(神鋼パナテック(株)製)等がある。上記の混合機の中でも好ましくは、レディゲミキサー、プロシェアミキサー、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置等があり、後述の工程(II)を同一の装置で行うことができるので、設備の簡略化の点から好ましい。中でも、特開平10-296064号公報、特開平10-296065号公報記載の混合装置は通気によって混合物の湿分や温度を調節し、界面活性剤担持用顆粒群の崩壊を抑制できることから好ましい。また、強い剪断力を与えることなく、粉体と液体の混合が可能なナウターミキサー、SVミキサー、リボコーンミキサー等の混合装置も、界面活性剤担持用顆粒群の崩壊を抑制できる点から好ましい。

【0165】又、上記の混合機の連続型の装置を用いて担持用顆粒群と界面活性剤組成物を混合させてもよい。又、上記以外の混合機の連続型の装置としては、フレキシックス型(株)パウレック製)、タービュライザー(ホソカワミクロン(株)製)等がある。

【0166】又、この工程において、非イオン性界面活性剤が使用される場合、この界面活性剤の融点上昇させる作用を有する。融点45〜100℃、分子量1千〜3万の水溶性非イオン性有機化合物(以下、融点上昇剤)又はこの水溶液を、界面活性剤組成物の添加前、界面活性剤組成物の添加と同時に、界面活性剤組成物の添加途中、又は界面活性剤組成物添加後、あるいは界面活性剤組成物に予め混合して添加することが好ましい。融点上昇剤を添加することで、洗剤粒子群のケーキング性、洗剤粒子群中の界面活性剤のシミ出し性を抑制することができる。尚、これらの融点上昇剤としては、前述の洗剤粒子群の組成の融点上昇剤において例示したものと同一ものを使用することができる。融点上昇剤の使用量は、担持用顆粒群100重量部に対して0.5〜8重量部が好ましく、0.5〜5重量部がより好ましく、1〜3重量部が最も好ましい。この範囲が、洗剤粒子群に含まれる洗剤粒子の粒子間の凝集の抑制、高速溶解性、及びシミ出し性やケーキング性の抑制の点から好ましい。融点上昇剤の添加方法として、予め界面活性剤と任意の方法で混合して添加すること、又は界面活性剤の添加後に融点上昇剤を添加することが洗剤粒子群のシミ出し性やケーキング性の抑制に有利である。

【0167】本工程における混合機内の温度は、界面活性剤組成物の流動点以上に昇温して混合を行えば、より好ましい。なお、界面活性剤組成物の流動点は、JISK2269に規定の方法によって測定される。ここで、昇温させる温度としては、界面活性剤組成物の担持を促進させるために添加する界面活性剤組成物の流動点より高ければよいが、実用的な範囲を挙げると流動点を

越えて流動点より50℃高い温度までが好ましく、流動点より10℃〜30℃高い温度がより好ましい。又、この工程で陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は、当該陰イオン性界面活性剤の酸前駆体が反応できる温度に昇温して混合を行えばより好ましい。

【0168】好適な洗剤粒子群を得るための回分式の混合時間、及び連続式の混合における平均滞留時間は、1〜20分間が好ましく、2〜10分間が更に好ましい。

【0169】又、界面活性剤組成物として、界面活性剤の水溶液や水溶性非イオン性有機化合物水溶液を添加した場合には余剰の水分を混合中及び／又は混合後に乾燥する工程を有してもよい。

【0170】界面活性剤組成物の添加前、その添加と同時に、その添加途中又はその添加後に粉末の界面活性剤及び／又は粉末ビルダーを添加することも可能である。粉末ビルダーを添加することで、洗剤粒子群の粒子径をコントロールすることができ、又洗浄力の向上を図ることができる。特に陰イオン性界面活性剤の酸前駆体を添加する場合は当該酸前駆体を添加する前にアルカリ性を呈する粉末ビルダーを添加することが中和反応を促進する観点から有効である。尚、ここで言う粉末ビルダーとは、界面活性剤以外の、粉末の洗浄力強化剤を意味し、具体的には、ゼオライト、クエン酸塩等の金属イオン封鎖能を示す基剤や、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ能を示す基剤、結晶性珪酸塩等の金属イオン封鎖能・アルカリ能いづれも有する基剤、その他硫酸ナトリウム等のイオン強度を高める基剤等を目指す。

【0171】ここで結晶性珪酸塩として、特開平5-279013号公報第3欄第17行(特に、500〜1000℃で焼成して結晶化させたものが好ましい。)、特開平7-89712号公報第2欄第45行、特開昭60-227895号公報第2頁右下欄第18行(特に第2表の珪酸塩が好ましい。))に記載の結晶性珪酸塩を好ましい粉末ビルダーとして用いることができる。ここで、アルカリ金属珪酸塩の $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (但しMはアルカリ金属を表す。)が0.5〜3、2のもの、あるいは1.5〜2.6のものがより好適に用いられる。

【0172】当該粉末ビルダーの使用量としては、担持用顆粒群100重量部に対して0.5〜12重量部が好ましく、1〜6重量部がさらに好ましい。当該洗剤用粉末ビルダーの使用量はこの範囲において、溶解性の良好なものが得られる。

【0173】更に、工程(I)の後に、洗剤粒子群を表面改質する工程(II)を加えることが好ましい。

【0174】<工程(II)>本発明においては、工程(I)により界面活性剤が担持された洗剤粒子群の粒子表面を改質するために、添加時の形態として以下の(1)微粉体、(2)液状物のような種々の表面被覆剤を添加する工程(II)を工程I上行ってもよい。

【0175】本発明の洗剤粒子群の粒子表面を被覆する

と、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性が向上する傾向があるため、表面改質工程を設けることは好ましい。工程 (11) で使用される装置は、例えば、工程 (1) で例示した混合機のうち、攪拌翼と解砕翼を両方具備したものが好ましい。以下に表面被覆率についてそれぞれ説明する。

【0176】(1) 微粉体

微粉体としては、その一次粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径がこの範囲において、洗剤粒子群の粒子表面の被覆率が向上し、洗剤粒子群の流動性と耐ケーキング性の向上の観点から好適である。当該微粉体の平均粒径は、光散乱を利用した方法、例えばパーティクルアナライザー（塵埃製作所製）、又は顕微鏡観察による測定等で測定される。又、当該微粉体が高いイオン交換能や高いアルカリ性を有していることが洗浄面から好ましい。

【0177】当該微粉体としては、アルミノ珪酸塩が望ましく、結晶性、非晶質の何れでも構わない。アルミノ珪酸塩以外では、硫酸ナトリウム、硫酸カルシウム、二酸化珪素、ベントナイト、タルク、クレイ、非晶質シリカ誘導体及び結晶性珪酸化合物等の珪酸化合物のような微粉体も好ましい。又、一次粒子が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の金属石炭、粉末の界面活性剤（例えばアルキル硫酸塩等）や水溶性有機塩も同様に用いることができる。結晶性珪酸化合物を用いる場合、吸湿や吸炭ガスによる結晶性珪酸化合物の凝集等による劣化を防ぐ目的から、結晶性珪酸化合物以外の微粉体と混合して用いることが好ましい。

【0178】微粉体の使用量としては、洗剤粒子群 100 重量部に対して $0.5\sim 40$ 重量部が好ましく、 $1\sim 30$ 重量部がより好ましく、 $2\sim 20$ 重量部が特に好ましい。当該微粉体の使用量は、この範囲において、流動性が向上し、消費者に良好な使用感を与える。

【0179】(2) 液状物

液状物としては、水溶性ポリマーや脂肪酸等が挙げられ、水溶液や溶融状態で添加することができる。

【0180】(2-1) 水溶性ポリマー

水溶性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸又はその塩、アクリル酸とマレイン酸の共重合体又はその塩等のポリカルボン酸塩等が挙げられる。当該水溶性ポリマーの使用量としては、洗剤粒子群 100 重量部に対して $0.5\sim 10$ 重量部が好ましく、 $1\sim 8$ 重量部がより好ましく、 $2\sim 6$ 重量部が特に好ましい。当該水溶性ポリマーの使用量は、この範囲において、良好な溶解性、良好な流動性、耐ケーキング性を示す洗剤粒子群を得ることができる。

【0181】(2-2) 脂肪酸

脂肪酸としては、例えば、炭素数 $10\sim 22$ の脂肪酸等

が挙げられる。当該脂肪酸の使用量としては、洗剤粒子群 100 重量部に対して $0.5\sim 5$ 重量部が好ましく、 $0.5\sim 3$ 重量部が特に好ましい。常温で固体のもの場合は、流動性を示す温度まで加温した後に、噴霧して供給することが好ましい。

【0182】8. 洗剤組成物

本発明における洗剤組成物は、上述の洗剤粒子群を含有してなる組成物であり、さらに該洗剤粒子群以外に別途添加された洗剤成分（例えば、ビルダー顆粒、蛍光染料、酵素、香料、消泡剤、漂白剤、漂白活性化剤等）を含有してなる組成物である。

【0183】洗剤組成物中の洗剤粒子群の含有量は、洗浄力の点から 50 重量%以上が好ましく、60 重量%以上がより好ましく、70 重量%以上がさらに好ましく、80 重量%以上、100 重量%以下が特に好ましい。

【0184】洗剤粒子群以外の洗剤成分の洗剤組成物中における含有量は、50 重量%以下が好ましく、40 重量%以下がより好ましく、30 重量%以下がさらに好ましく、20 重量%以下が特に好ましい。

【0185】9. 洗剤組成物の物性

本発明による洗剤組成物の好ましい物性は、以下の通りである。平均粒径は、好ましくは $150\sim 500\mu\text{m}$ 、より好ましくは $180\sim 400\mu\text{m}$ である。嵩密度は、好ましくは $500\sim 1000\text{g/L}$ 、より好ましくは $600\sim 1000\text{g/L}$ 、特に好ましくは $650\sim 850\text{g/L}$ である。

【0186】10. 洗剤組成物の製法

洗剤組成物の製法は、特に限定はなく、例えば、前記洗剤粒子群及び別途添加された洗剤成分を混合する方法が挙げられる。このようにして得られた洗剤組成物は、界面活性剤の相持容量の多い洗剤粒子を含有しているため、少量でも十分な洗浄効果を実現しうるものである。かかる洗剤組成物の用途としては粉末洗剤を用いる用途であれば特に限定はないが、例えば、衣料用粉末洗剤、自動食器用洗剤等が挙げられる。

【0187】11. 物性の測定方法

本明細書における物性値は以下の方法で測定したものをいう。

（嵩密度）：JIS K 3362 により規定された方法で測定する。

（平均粒径）：JIS Z 8801 に規定の篩を用いて求める。例えば、目開きが $2000\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ である 9 段の篩と受け皿を用い、ロータリーシェン (HEIKO SEISAKUSHO 製、タッピング：156 回/分、ローリング：290 回/分) に取り付け、100g の試料を 10 分間振動して篩い分けを行った後、受け皿、 $125\mu\text{m}$ 、 $180\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ 、 $2000\mu\text{m}$ の順番

41

に受け皿及び各篩上に重量度を推算していくと、推算の重量度が50%以上となる最初の篩の目開きを $\alpha \mu\text{m}$ とし、又 $\alpha \mu\text{m}$ よりも一段大きい篩の目開きを $\beta \mu\text{m}$ とした時、受け皿から $\alpha \mu\text{m}$ の篩までの重量度の推算* (平均粒径) $= 10^A$:

$$A = \frac{50 - \left(\gamma - \frac{\theta}{\log \beta - \log \alpha} \times \log \beta \right)}{\log \beta - \log \alpha}$$

【0189】に従って求めることができる。

【0190】(顆粒強度) : 内径3 cm×高さ8 cmの円柱状の容器に試料20 gを入れ、30回タッピング・(簡并理化学器械(株)、TVP1型タッピング式密充填かさ密度測定器、タッピング条件: 周期36回/分、6.0 mmの高さから自由落下)を行い、その時の試料高さ(初期試料高さ)を測定する。その後、加圧試験機にて該容器内に保持した試料の上端面全体を10 mm/分

20
in.の速度で加圧し、荷重-変位曲線を求める。変位率が5%以下での直線部における傾きに初期試料高さをかけ、加圧面積で除した値を顆粒強度とする。

【0191】(水分) : 顆粒群の水分測定は赤外線水分計法により行う。即ち、試料3 gを重量未知の試料皿にはかり採り、赤外線水分計(ケット科学研究所(株)製(赤外線ランプ18.5 W))により3分間試料の加熱、乾燥を行う。乾燥後、試料皿と乾燥試料の重量をはかる。前記操作により得られた乾燥前後の容器と試料の重量の差分を試料のはかり採り量で除し100を掛けることにより試料中の水分量を計算する。

30
【0192】(細孔容積分布) : 界面活性剤担持用顆粒群の細孔容積の測定は、鼻漆製作用(株)製、「SHIMADZU製ボアサイザ9320」を用い、その取扱説明書に基づいて以下のように行う。即ち、界面活性剤担持用顆粒群をセルに入れ、圧入する水銀を低圧部(0-1.4、2 psi) a)と高圧部(1.4、2-3000.0 psi)に分け測定する。前後2個ずつのデータの移動平均をとって測定データの平滑化を行い、0.1 μm -3 μm の範囲におけるモード径及び0.1 μm -3 μm の細孔容積を求

40
める。

【0193】(流動性) : 流動時間は、JIS K 3622により規定された嵩密度測定用のホッパーから、100 mLの粉末が流出するのに要する時間とする。(液状界面活性剤組成物の担持容量) : 内部に攪拌翼を備えた内径5 cm×高さ15 cmの円筒型混合槽に顆粒群100 gを入れ、350 rpmで攪拌しながら30℃でポリオキシエチレンアルキルエーテル[C12/C14=6/4(モル比)、EO=7、融点=25℃]を10 mL/minの速度で滴下し、攪拌動力の経時変化を

42

*を $\gamma\%$ 、又 $\alpha \mu\text{m}$ の篩上の重量度を $\theta\%$ とした場合、
【0188】
【数3】

測定する。攪拌動力が最も高くなった時のポリオキシエチレンアルキルエーテルの投入量を顆粒群の重量(100 g)で除した値を該顆粒群の担持容量(mL/g)とする。

【0194】(シミ出し性) : JIS P 3801に規定される2種類ろ紙(例えば、東洋濾紙(株)製「定性No2濾紙」)を用いた縦×横×高さ=10 cm×6 cm×4 cmの上面が開口した容器を作る。該容器の底面のサンプル充填面に油性マーカー(内田洋行(株)製「マジックインキM700-T1」)を用い対角線方向に線幅0.5~1.0 mmの線を引く。該容器に試料100 gを充填し、その上にアクリル樹脂板と鉛板(又は鉄板)の合計重量15 g+250 gをのせる。これを防湿容器に入れ、温度30℃恒温器中に放置し、7日後に油性マーカーのにじみ具合を目視判定することにより、シミ出し性を判定する。判定基準は以下の通り。
ランク5 : 油性マーカーのにじみ幅が2 cm以上
ランク4 : 油性マーカーのにじみ幅が1 cm以上
ランク3 : 油性マーカーのにじみ幅が0.5 cm以上
ランク2 : 油性マーカーのにじみがわずかに認められる
ランク1 : 油性マーカーのにじみが認められない。

【0195】(洗浄性能) : 下記組成の人工汚染液を布に付着して人工汚染布を調製する。人工汚染液の布への付着は、特開平7-270395号公報に準じて人工汚染液を布に印刷することで行う。人工汚染液を布に付着させ人工汚染布を作製する工程は、グラビアロールのセル容積58 cm³/cm²、塗布速度1.0 m/min、乾燥温度100℃、乾燥時間1分で行う。布は木綿金巾2003布(八頭商店製)を使用する。

【0196】人工汚染液の組成は、ラウリン酸0.44重量%、ミリスチン酸3.09重量%、ペンタデカン酸2.31重量%、パルミチン酸6.18重量%、ヘプタデカン酸0.44重量%、ステアリン酸1.57重量%、オレイン酸7.75重量%、トリオレイン酸13.06重量%、パルミチン酸n-ヘキサデカン2.18重量%、スクアレン6.53重量%、卵黄リン酸化合物1.94重量%、鹿沼赤土8.11重量%、カーボンブラック0.01重量%、水道水はバランス量とする。

【0197】又、洗浄性能の評価は以下の方法で行う。

松下電器産業製洗濯機「愛妻号 NA-F70AP」へ衣料（肌膚とYシャツを8/2の重量比率）2.2kgと上記で作製した10cm×10cmの人工汚染布10枚を35cm×30cmの米綿台布3枚に縫い付けて均一に入れ、評価サンプル22gを集合状態で衣類上に置き、評価サンプルに直接水が当たらないように注水し、標準コースで洗浄を行う。洗浄条件は次の通りである。洗浄コース：標準コース、洗浄剤濃度0.067重量%、洗濯水71.2mgCaCO₃/LでCa/Mgのモル比7/3の硬水、水温20℃、浴比15L/kg。

【0198】洗浄性能は、汚染前の原布及び洗浄前後の汚染布の550nmにおける反射率を自記色彩計（島津製作所（株）製）にて測定し、次式によって洗浄率を求め、10枚の測定平均値を洗浄性能として示す。尚、洗浄後の反射率をA、洗浄前の反射率をB、原布の反射率Cとする。

$$\text{洗浄率}(\%) = (A - B) / (C - B) \times 100$$

【0199】

【実施例】本実験例においては、特に記載のない限り下記の原料を用いた。

硫酸ナトリウム：無水中性芒硝（四国化成（株）製）

亜硫酸ナトリウム：亜硫酸ソーダ（三井化学（株）製）

蛍光染料：チノバールCBS-X（チバスペシャリティケミカルズ社製）

炭酸ナトリウム：デンス灰（平均粒径：290μm、セントラル硝子（株）製）

塩化ナトリウム：焼き塩S（日本製塩（株）製）

結晶性アルミノ珪酸ナトリウム（ゼオライト）：ゼオビルグー（4A型、平均粒径：3.5μm）、ゼオビルグー（社）製

ポリオキシエチレンアルキルエーテル：エマルゲン10

8KM（エチレンオキシド平均付加モル数：8、5、

アルキル鎖の炭素数：12～14、花王（株）製）

ポリエチレングリコール：K-PEG6000（重量平均分子量：8500、花王（株）製）

【0200】実験例1

攪拌装置を具備したジャケット付き混合槽に水453重量部を入れ、水温が37℃に達した後に、硫酸ナトリウム110重量部、亜硫酸ナトリウム5重量部、蛍光染料2重量部を添加して10分間攪拌した。炭酸ナトリウム125重量部を添加し、下記のアクリル酸系重合体水溶液175重量部を添加し10分間攪拌した。結晶析出剤として塩化ナトリウム40重量部を添加し、60分間攪拌した。更にゼオライト143重量部を添加し、30分間攪拌して調製液を得た。尚、この調製液の水分は、53重量%であり、この調製液の最終温度は50℃であった。

【0201】上記のアクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム

水溶液を用いた。

【0202】ポリアクリル酸ナトリウム水溶液は、特公平2-24283号公報の実施例に記載の方法に従って製造した。反応は、中和度95%、濃度37.7重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液を3.11kg/hで供給し、濃度35重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液を0.13kg/hで供給し、空気供給量を3m³/hとして、ジャケットの平均温度20℃で行なった。得られたアクリル酸ナトリウム重合体水溶液1000重量部を仕込み、48重量%水酸化ナトリウム水溶液を添加してpH12に調製した。pH調製したアクリル酸ナトリウム重合体水溶液を40℃に保温し、35重量%過酸化水素水8.57重量部（過酸化水素として仕込んだアクリル酸ナトリウム重合体水溶液に対して3000mg/kgとなる）を滴下し、40℃で24時間攪拌した。続いて残存過酸化水素を除去するために、35重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を5.54重量部添加し、さらに40℃で24時間攪拌し、目的のアクリル酸系重合体水溶液（固形分40重量%）を得た。得られたアクリル酸系重合体1の重量平均分子量は1万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、レドックス重合法を採用することにより、20℃という低温条件を実現し、マイルドに合成したものである。また、該アクリル酸系重合体1の特性値を測定した結果、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が2.13nm、粒径800nmを超える粒子の比率が2.47%、HPLC測定における相対半値幅が1.68、パーケイトへの吸着率が9.6%、分岐度が0.0、泥粒子の分散度が0.83、カルシウムイオン捕捉能が211mgCaCO₃/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が3.2であった。また、該40重量%アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、検出されなかった。

【0203】アクリル酸系重合体水溶液を添加してから10分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加60分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は503個/μm³が平均粒径（個数基準）は65.3μmであった。塩化ナトリウム添加60分後の調製液中の粒子個数は6021個/μm³が平均粒径は35.7μmであった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は518個/μm³増加し、増加したパーケイトの平均粒径は27.5μmであった。

【0204】調製液をポンプで噴霧乾燥塔（向流式）に供給し、塔頂付近に設置した圧力噴霧ノズルから噴霧圧2.5MPaで噴霧を行った。噴霧乾燥塔に供給する高温ガスは塔下部より温度が218℃で供給され、塔頂より100℃で排出された。得られた界面活性剤担持用顆

粒群1の水分は1重量%であった。

【0205】界面活性剤担持用顆粒群1の組成及び物性値を表1に示す(表中、界面活性剤担持用顆粒群を「顆粒群」と略す)。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群1の色相は特に良好であった。なお、該色相は、目視で確認し、以下の基準により評価した。

特に良好：桃色化した粒子が確認されない。

良好：極一部の粒子で僅かに桃色化が確認される。

桃色化：明らかに桃色化した粒子が確認される。

【0206】界面活性剤担持用顆粒群1を用いて次に示す方法で洗剤粒子群1を製造した。80℃で混合下のポリオキシエチレンアルキルエーテル21重量部に対してポリエチレングリコール1.6重量部、パルミチン酸ナトリウム4.4重量部に相当するパルミチン酸(ルナックP-95、花王(株)製)、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2.5重量部に相当するアルキルベンゼンスルホン酸前駆体(ネオベレックスGS、花王(株)製)及び水酸化ナトリウム水溶液を添加することによって水分含量11重量%の含水界面活性剤組成物を作製した。

【0207】次に、レディゲミキサー(松坂技研(株)製、容量130L、ジャケット付)に得られた界面活性剤担持用顆粒群1を100重量部投入し、主軸(攪拌翼、回転数：60rpm、周速：1.6m/s)の攪拌を開始した。尚、ジャケットに80℃の温水を10L/分で流した。そこに、上記界面活性剤組成物58重量部を2分間で投入し、その後5分間攪拌を行った。更に、結晶性珪酸ナトリウム(クларアントクヤマ社製、平均粒径120μm)をローラーミルで粉砕したもの(平均粒径8μm)を22重量部及び洗剤粒子群のシミ出し性が1になる最低量として12重量部のゼオライトを投入し、主軸(回転数：120rpm、周速：3.1m/s)とチョッパー(回転数：3600rpm、周速：2.8m/s)の攪拌を1分間行い、洗剤粒子群1-1を排出した。尚、ここで洗剤粒子群のシミ出し性が1になる最低量のゼオライト量が少なくなるもの程、界面活性剤担持用顆粒群の液状組成物に対する担持能に優れていることを意味する。洗剤粒子群1-1の組成及び物性値を表2に示す(表中、洗剤粒子群を「粒子群」と略す)。又、上記の洗剤粒子群1-1について洗浄性を評価した。結果を表2及び3に示す。

【0208】実験例2

実験例1と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。水80.3kg及び硫酸第一鉄7水和物0.54g(1.94mmol)を仕込み100℃に昇温した。温度を100℃に保ちながら80重量%アクリル酸水溶液190kg(2.1kmol)と98重量%2-メルカプトエタノール水溶液3.9kg(48.6mmol)を5時間かけて、また、30重量%過硫酸ソーダ水溶液5.0kg

(6.3mol)を6時間かけて、一定速度で滴下し重合を行った。また臭気のために35%過酸化水素水15.7kg(161.3mol)を滴下重合終了時より1時間かけて滴下し、更に4時間熱処理を行い冷却した。内部温度が40℃以下で48重量%水酸化ナトリウム水溶液を167kg(2kmol)を加えた後還元剤として、35重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液5.7kg(19.2mol)を加え1時間反応させた。その後、濃度調整のために水を加えて、目的のアクリル酸系重合体水溶液(固形分40重量%)を得た。得られたアクリル酸系重合体2の重量平均分子量は1万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、100℃の温度で合成しているものの、連鎖移動剤である2-メルカプトエタノールを用いることにより、開始剤である過硫酸ソーダ水溶液の量を抑えて、マイルドな条件で合成したものである。

【0209】また、該アクリル酸系重合体2の特性値を測定した結果、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が17.1nm、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が0%、HPLC測定における相対半値幅が1.55、パーケイトへの吸着率が6.5%、分岐度が3.9、泥粒子の分散数が0.82、カルシウムイオン捕捉率が213mgCaCO₃/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が3.3であった。また、該アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、検出されなかった。

【0210】アクリル酸系重合体水溶液を添加してから10分後(塩化ナトリウム添加前)の調製液及び塩化ナトリウム添加60分後(ゼオライト添加前)の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は1375個/sで平均粒径(個数基準)は77.0μmであった。塩化ナトリウム添加60分後の調製液中の粒子個数は3550個/sで平均粒径は24.5μmであった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性種類数は2175個/s増加し、増加したパーケイトの平均粒径は11.6μmであった。

【0211】実験例1と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群2を得た。界面活性剤担持用顆粒群2の組成及び物性値を表1に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群2の色相は特に良好であった。

【0212】界面活性剤担持用顆粒群2を用いて実験例1と同様の方法で洗剤粒子群2-1を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が1になる最低量として投入したゼオライトは12重量部であった。洗剤粒子群2-1の組成及び物性値を表2に示す。又、上記の洗剤粒子群2-1について洗浄性を評価した。結果を表2及び3に示す。

【0213】実験例3

実験例1と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。ポリアクリル酸ナトリウム水溶液は、特公平2-42283号公報の実施例に記載の方法に従って製造した。反応は、中和度95%、濃度3.7、7重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液を3.11kg/hで供給し、濃度35重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液を0.13kg/hで供給し、空気供給量を3m³/hとして、ジャケットの平均温度20℃で行なった。得られたアクリル酸ナトリウム重合体水溶液1000重量部を仕込み、35重量%過酸化水素水8.57重量部（過酸化水素として仕込んだアクリル酸ナトリウム重合体水溶液に対して3000mg/kgとなる）を滴下し、40℃で24時間攪拌した。続いて残存過酸化水素を除去するために、35重量%亜硫酸水素ナトリウム水溶液を5.54重量部添加し、さらに40℃で24時間攪拌し、目的のアクリル酸系重合体水溶液（固形分40重量%）を得た。得られたアクリル酸系重合体3の重量平均分子量は1万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、レッドックス重合法を採用することにより、20℃という低温条件を実現し、マイルドに合成したものである。また、該アクリル酸系重合体3の特性値を測定した結果、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が18.9nm、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が16.5%、HPLC測定における相対半値幅が1.70、パーケイトへの吸着率が9.1%、分岐度が0.0、泥粒子の分散能が0.83、カルシウムイオン捕捉能が212mg CaCO₃/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が3.3であった。また、該40%アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、6ppmのメトキノンが含まれていた。

【0214】40重量%アクリル酸系重合体水溶液を添加10分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加60分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は501個/μsで平均粒径（個数基準）は65.1μmであった。塩化ナトリウム添加60分後の調製液中の粒子個数は5293個/μsで平均粒径は34.7μmであった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は4792個/μs増加し、増加したパーケイトの平均粒径は26.8μmであった。

【0215】実験例1と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群3を得た。界面活性剤担持用顆粒群3の組成及び物性値を表1に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群3の色相は良好であった。

【0216】界面活性剤担持用顆粒群3を用いて実験例1と同様の方法で洗剤粒子群3-1を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が1になる最低量として投入したゼオライトは12重量部であった。洗剤粒子群3-1の組成及び物性値を表2に示す。又、上記の洗剤粒子群3-1について洗浄性能を評価した。結果を表2及び3に示す。

【0217】実験例4

実験例1と同様の方法で調製液を得た。なお、ポリアクリル酸ナトリウム水溶液としては東亞合成（株）製：アロンA20UN（固形分41.3重量%）を用い、調製液の水分量は混合槽に最初に投入する水の量で調整した。尚、このアロンA20UNは、一般的な洗剤に用いるものではなく、紙加工用顔料分散剤、染色助剤等として用いられるものである。

【0218】また、該アクリル酸系重合体4の特性値を測定した結果、光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が16.2nm、800nmを超える粒径を持つ粒子の比率が14.8%、HPLC測定における相対半値幅が1.81、パーケイトへの吸着率が7.4%、泥粒子の分散能が0.82、カルシウムイオン捕捉能が207mg CaCO₃/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が3.7であった。また、該アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、検出されなかった。

【0219】該アクリル酸系重合体水溶液を添加10分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加60分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は625個/μsで平均粒径（個数基準）は79.5μmであった。塩化ナトリウム添加60分後の調製液中の粒子個数は2780個/μsで平均粒径は25.5μmであった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は2155個/μs増加し、増加したパーケイトの平均粒径は21.0μmであった。

【0220】実験例1と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群4を得た。界面活性剤担持用顆粒群4の組成及び物性値を表1に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群4の色相は特に良好であった。

【0221】界面活性剤担持用顆粒群4を用いて実験例1と同様の方法で洗剤粒子群4-1を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が1になる最低量として投入したゼオライトは12重量部であった。洗剤粒子群4-1の組成及び物性値を表2に示す。又、上記の洗剤粒子群4-1について洗浄性能を評価した。結果を表2及び3に示す。

【0222】実験例5

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したポリアクリル酸ナトリウム水溶液を用いた。ポリアクリル酸ナトリウム水溶液は、特公 2-24283 号公報の実施例に記載の方法に従って製造した。反応は、中和度 95%、濃度 3.7%、7 重量%のアクリル酸ナトリウム水溶液を 3.11 kg/h で供給し、濃度 3.5 重量%の亜硫酸水素ナトリウム水溶液を 0.13 kg/h で供給し、空気供給量を 3 m³/h として、ジャケットの平均温度 20℃ で行ない、目的のアクリル酸系重合体水溶液（固形分 40 重量%）を得た。得られたアクリル酸系重合体 5 の重量平均分子量は 1 万であった。このポリアクリル酸ナトリウムは、レッドックス重合法を採用することにより、20℃ という低温条件を実現し、マイルドに合成したものである。また、該アクリル酸系重合体 5 の特性値を測定した結果、光散乱測定における 10 nm を含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 1.6、1 nm、800 nm を超える粒径を持つ粒子の比率が 9.3%、HPLC 測定における相対半値幅が 1.69、パーケイトへの吸着率が 9.3%、分岐度が 0.0、泥粒子の分散度が 0.83、カルシウムイオン捕捉能が 212 mg CaCO₃/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が 3.6 であった。また、該 40 重量%アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、40 ppm のメトキノンが含まれていた。

【0223】40 重量%アクリル酸系重合体水溶液を添加 10 分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加 60 分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100 にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は 640 個/s で平均粒径（個数基準）は 8.1、1 μm であった。塩化ナトリウム添加 60 分後の調製液中の粒子個数は 2459 個/s で平均粒径は 2.3、6 μm であった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により水溶性塩類の数は 1819 個/s 増加し、増加したパーケイトの平均粒径は 1.4、2 μm であった。

【0224】実験例 1 と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群 5 を得た。界面活性剤担持用顆粒群 5 の組成及び物性値を表 1 に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群 5 の色相は桃色化していた。

【0225】界面活性剤担持用顆粒群 5 を用いて実験例 1 と同様の方法で洗剤粒子群 5-1 を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量として投入したゼオライトは 12 重量部であった。洗剤粒子群 5-1 の組成及び物性値を表 2 に示す。又、上記の洗剤粒子群 5-1 について洗浄性能を評価した。結果を表 2、3 に示す。

【0226】実験例 6

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル

酸系重合体水溶液としては BASF 社製のポリアクリル酸ナトリウム水溶液：ソカラン PA-30CL（固形分 46.8 重量%）を用い、調製液の水分量は混合槽に最初に投入する水の量を調整した。尚、このソカラン PA-30CL は、洗剤ビルダーに用いるものとして市販されているものであり、一般の洗剤で使用されるものである。

【0227】また、該アクリル酸系重合体 6 の特性値を測定した結果、光散乱測定における 10 nm を含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が 3.3、7 nm、800 nm を超える粒径を持つ粒子の比率が 0%、HPLC 測定における相対半値幅が 1.32、パーケイトへの吸着率が 2.3%、分岐度が 1.0、泥粒子の分散度が 0.79、カルシウムイオン捕捉能が 206 mg CaCO₃/g、カルシウムイオンに対する安定度定数が 3.8 であった。また、該 46.8 重量%アクリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定した結果、15 ppm のメトキノンが含まれていた。

【0228】該アクリル酸系重合体水溶液を添加してから 10 分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化ナトリウム添加 60 分後（ゼオライト添加前）の調製液からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100 にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム添加前の調製液中の粒子個数は 632 個/s で平均粒径（個数基準）は 6.6、5 μm であった。塩化ナトリウム添加 60 分後の調製液中の粒子個数は 851 個/s で平均粒径は 6.7、2 μm であった。これらの測定結果より、塩化ナトリウムの添加により増加した水溶性塩類の数は 219 個/s であった。

【0229】実験例 1 と同様の方法で界面活性剤担持用顆粒群 6 を得た。界面活性剤担持用顆粒群 6 の組成及び物性値を表 1 に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆粒群 6 の色相は桃色化していた。

【0230】界面活性剤担持用顆粒群 6 を用いて実験例 1 と同様の方法で洗剤粒子群 6-1 を製造した。洗剤粒子群のシミ出し性が 1 になる最低量として投入したゼオライトは 5.2 重量部であった。洗剤粒子群 6-1 の組成及び物性値及び洗浄性能を表 2 に示す。

【0231】又、実験例 1 ～ 5 と同様ゼオライト量を 12 重量部とした洗剤粒子群 6-2 を作製し、洗浄性能を評価した。結果を表 3 に示す。

【0232】実験例 7

実験例 1 と同様の方法で調製液を得た。なお、アクリル酸系重合体水溶液としては下記の方法に従って製造したアクリル酸-マレイン酸重合体のナトリウム水溶液（固形分 40 重量%、マレイン酸とアクリル酸のモル比は 3/7）を用いた。

【0233】攪拌機、温度計、還流冷却器、モノマー溶液及び開始溶液滴下用の入り口と加熱用ジャケットを

装備したガラス反応器（以下、反応器という）にモノマ
 ー溶液及び開始剤溶液の原料供給槽（以下、モノマー供
 給槽及び開始剤供給槽という）を備えた重合装置に、
 予め、4.8重量%水酸化ナトリウム水溶液を用い中和度
 4.0%で部分中和されたマレイン酸塩4.0重量%水溶液
 175kgを反応器に、また、アクリル酸8.0重量%水
 溶液125kgをモノマー供給槽に仕込む。また、3.5
 重量%過酸化水素水20kgを開始剤供給槽に仕込ん
 だ。反応器のジャケットに温水を通して重合温度が10
 0±3℃になる様に調整する。そこにアクリル酸8.0重
 量%水溶液、3.5重量%過酸化水素水を入り口を通して
 連続に滴下し攪拌した。滴下は6時間で行い、その後2
 時間滞留させた。この際、若干の発熱が生じるがジャケ
 ット温水を調整しながら重合温度を100±3℃に維持
 した。これら一連の操作を行い、アクリル酸及びマレイ
 ン酸の重合率が95%以上、重量平均分子量7万のアク
 リル酸系重合体7が得られた。該アクリル酸系重合体7
 は、4.8重量%水酸化ナトリウム水溶液を用いてpHを
 7に、又、濃度を4.0重量%に調整して、ナトリウム塩
 水溶液とした。このアクリル酸系重合体7は、大量の過
 酸化水素水を用いたラジカルを多く発生させたハードな
 条件で合成したものであり、連鎖移動剤等は合成に用い
 なかった。また、該アクリル酸系重合体7の特性値を測
 定した結果、光散乱測定における10nmを含むピーク
 の高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が
 423.3nm、800nmを超える粒径を持つ粒子の
 比率が29.1%、パーケイトへの吸着率が2.3
 %、泥粒子の分散能が0.3、カルシウムイオン捕捉能
 が380mgCaCO₃/g、カルシウムイオンに対す

る安定度定数が4.0であった。また、該4.0重量%ア
 クリル酸系重合体水溶液中のメトキノン含有量を測定し
 た結果、メトキノンは検出されなかった。

【0234】該アクリル酸系重合体水溶液を添加してか
 ら10分後（塩化ナトリウム添加前）の調製液及び塩化
 ナトリウム添加60分後（ゼオライト添加前）の調製液
 からサンプリングを行い、TSUB-TEC M100
 にて粒子個数及び粒度分布を測定した。塩化ナトリウム
 添加前の調製液中の粒子個数は589個/sで平均粒径
 （個数基準）は65.4μmであった。塩化ナトリウム
 添加60分後の調製液中の粒子個数は601個/sで平
 均粒径は65.5μmであった。これらの測定結果より、
 塩化ナトリウムの添加により増加した水溶性塩類の
 数は12個/sであった。

【0235】実験例1と同様の方法で界面活性剤担持用
 顆粒群7を得た。界面活性剤担持用顆粒群7の組成及び
 物性値を表1に示す。尚、得られた界面活性剤担持用顆
 粒群7の色相は特に良好であった。

【0236】界面活性剤担持用顆粒群7を用いて実験例
 1と同様の方法で洗剤粒子群7-1を製造した。洗剤粒
 子群のシミ出し性が1になる最低量として投入したゼオ
 ライトは4.3重量部であった。洗剤粒子群7-1の組成
 及び物性値及び洗浄性能を表2に示す。又、実験例1〜
 5と同様にゼオライト量を12重量部とした洗剤粒子群
 7-2を製し、洗浄性能を評価した。結果を表3に示
 す。

【0237】

【表1】

		実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7
重合体の特性	重量平均分子量 (—)	10000	10000	10000	26000	10000	8000	70000
	減速粘度(光散法) (nm)	21.3	17.1	18.9	16.2	16.1	33.7	423.3
	BOOnm超比率(光散法) (%)	24.7	0	16.5	14.8	9.3	0	29.1
	パーゲイトへの吸着率 (%)	9.6	6.5	9.1	7.4	9.3	2.3	2.3
	遅延子の分散能 (—)	0.83	0.82	0.83	0.82	0.83	0.79	0.30
	カルシウムイオン捕捉能 (mgCaCO ₃ /g)	211	213	212	207	212	208	380
	安定度定数 (—)	3.2	3.3	3.3	3.7	3.3	3.8	4.0
界面活性剤担持用顆粒群の組成	トキニン含有量 (ppm)	ND	ND	6	ND	40	15	ND
	顆粒群1	顆粒群2	顆粒群3	顆粒群4	顆粒群5	顆粒群6	顆粒群7	
	硫酸ナトリウム (重量%)	22	22	22	22	22	22	22
	亜硫酸ナトリウム (重量%)	1	1	1	1	1	1	1
	蛍光染料 (重量%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	炭酸ナトリウム (重量%)	25	25	25	25	25	25	25
	アクリル酸系重合体1 (重量%)	14	—	—	—	—	—	—
	アクリル酸系重合体2 (重量%)	—	14	—	—	—	—	—
	アクリル酸系重合体3 (重量%)	—	—	14	—	—	—	—
	アクリル酸系重合体4 (重量%)	—	—	—	14	—	—	—
	アクリル酸系重合体5 (重量%)	—	—	—	—	14	—	—
	アクリル酸系重合体6 (重量%)	—	—	—	—	—	14	—
	アクリル酸系重合体7 (重量%)	—	—	—	—	—	—	14
	塩化ナトリウム (重量%)	8	8	8	8	8	8	8
顆粒群の物性	ゼオライト (重量%)	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6	28.6
	水 (重量%)	1	1	1	1	1	1	1
	合計 (重量%)	78	78	78	78	78	78	78
	色相 (—)	特に良好	特に良好	良好	特に良好	褐色化	褐色化	特に良好
	平均粒径 (μ m)	255	258	256	245	249	250	244
	濃度 (g/L)	530	532	528	640	538	555	902
	凝集強度 (MPa)	40	39	41	35	40	34	9
顆粒群の物性	担持容量 (mL/g)	0.66	0.65	0.64	0.62	0.65	0.45	0.43
	細孔容積分布モード係 (μ m)	0.6	0.6	0.5	0.6	0.5	2.2	1.8
	0.01~3 μ mの細孔容積 (mL/g)	0.46	0.45	0.45	0.45	0.45	0.38	0.4

*: NDとは検出限界以下(1ppm未満)であった。

{0238}

{表2}

	実験例1 粒子群1-1	実験例2 粒子群2-1	実験例3 粒子群3-1	実験例4 粒子群4-1	実験例5 粒子群5-1	実験例6 粒子群6-1	実験例7 粒子群7-1
界面活性剤相持用顆粒群1 (重量部)	100	100	—	—	—	—	—
界面活性剤相持用顆粒群2 (重量部)	—	—	100	—	—	—	—
界面活性剤相持用顆粒群3 (重量部)	—	—	—	100	—	—	—
界面活性剤相持用顆粒群4 (重量部)	—	—	—	—	100	—	—
界面活性剤相持用顆粒群5 (重量部)	—	—	—	—	—	100	—
界面活性剤相持用顆粒群6 (重量部)	—	—	—	—	—	—	100
界面活性剤相持用顆粒群7 (重量部)	58	58	58	58	58	58	58
界面活性剤組成物 (アクリルベンゼンスルホン酸Na)	25	25	25	25	25	25	25
(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)	21	21	21	21	21	21	21
(ポリエーテルグリコール)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
(ポリビニルアルコール)	4	4	4	4	4	4	4
(水)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
結晶性乳糖Na	22	22	22	22	22	22	22
ゼオライト	12	12	12	12	12	12	12
平均粒径 (μm)	260	261	258	251	258	263	270
濃度 (g/L)	745	750	742	756	748	720	615
流動性 (秒)	5.8	5.7	5.7	5.8	5.7	6.2	6.5
シミ出し性 (%)	1	1	1	1	1	1	1
洗浄性能	75	76	75	72	76	51	58

洗剤の組成

物性

[0239]

[表3]

		実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7
		粒子群1-1	粒子群2-1	粒子群3-1	粒子群4-1	粒子群5-1	粒子群6-2	粒子群7-2
洗剤粒子群の組成	界面活性剤担持用顆粒群1 (重量部)	100	—	—	—	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群2 (重量部)	—	100	—	—	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群3 (重量部)	—	—	100	—	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群4 (重量部)	—	—	—	100	—	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群5 (重量部)	—	—	—	—	100	—	—
	界面活性剤担持用顆粒群6 (重量部)	—	—	—	—	—	100	—
	界面活性剤担持用顆粒群7 (重量部)	—	—	—	—	—	—	100
	界面活性剤組成物 (重量部)	58	58	58	58	58	58	58
	(アルキルベンゼンスルホン酸) (重量部)	25	25	25	25	25	25	25
	(ポリオキシエチレンアルキルエーテル) (重量部)	21	21	21	21	21	21	21
洗剤粒子群の組成	(ポリオキシエチレン) コール (重量部)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
	(ジメチルベンゼン) (重量部)	4	4	4	4	4	4	4
	(水)	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4	6.4
	結晶性脂肪酸 (重量部)	22	22	22	22	22	22	22
	ゼオライト (重量部)	12	12	12	12	12	12	12
	平均粒径 (μm)	260	261	258	251	258	測定不能	測定不能
	密度 (g/cm^3)	745	750	742	756	748	測定不能	測定不能
洗剤粒子群の組成	流動性 (秒)	5.8	5.7	5.7	5.8	5.7	測定不能	測定不能
	シミ出し性 (—)	1	1	1	1	1	5	4
	洗浄性能 (%)	78	76	75	72	76	68	64

【0240】本発明の実験例は、特定の性質を有するアクリル酸系重合体を用いることによって調整液の調整工程及び噴霧乾燥工程で析出するバークアイトが微細なものとなる。従って、界面活性剤担持用顆粒群1～5は、界面活性剤担持用顆粒群6又は7よりも細孔容積分布のモード径が小さく、細孔容積が大きなものとなり、流注組成物に対する担持能が高くなる細孔容積分布となっている。その結果、本発明の洗剤粒子群(洗剤粒子群1～1～5-1)は、品質(耐シミ出し性)を維持するために後添加したゼオライトの必要量を大幅に低減することができる(表2)。又、本発明の洗剤粒子群1～1～5-1は、ゼオライト量が等しい洗剤粒子群6-2又は7-2より高い洗浄性能を発現することができる(表3)。尚、洗剤粒子群6-2又は7-2は、界面活性剤組成物がしみ出した凝集物となり、洗浄性能を評価する際の分散溶解性が低下していた。即ち、本発明の担持能の高い界面活性剤担持用顆粒群1～5を用いることによって、界面活性剤担持用顆粒群6又は7(いずれも光散乱測定における10nmを含むピークの高さがその最大値の半値に減衰する大粒径側の粒径が32nmを超える)を用いるよりも高品質且つ高洗浄性能である洗剤粒子群を得ることができる。又、界面活性剤担持用顆粒群1～4を用いることによって色相に関しても優れた洗剤粒子群を得ることができる。

【0241】

【発明の効果】本発明により、界面活性剤組成物の担持能(担持容量/担持力)に優れた界面活性剤担持用顆粒群、高品質且つ高洗浄性能であり、さらには色相にも優れた洗剤粒子群、該洗剤粒子群を含有してなる洗剤組成物が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、光散乱測定のヒストグラムの概略図である。

【図2】図2は、アクリル酸系重合体の非対称係数(As)を測定するのに使用するHPLCの排出パターン概略図である。

【図3】図3は、アクリル酸系重合体のカルシウムイオン捕捉能測定に用いるカルシウムイオン濃度の対数と電位の関係を示す検量線の概略図である。

【図4】図4は、アクリル酸系重合体のカルシウムイオン捕捉能測定に用いるサンプルのCaCl₂溶液の滴下量Aにおけるカルシウムイオン濃度の関係を示す概略図である。

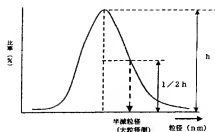
【符号の説明】

h ピークの高さ

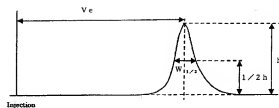
V_e 溶出時間

W_{1/2} 半値幅

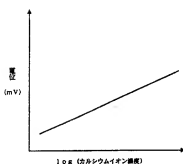
【図1】



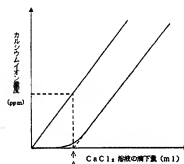
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C11D 17/06

識別記号

F I

C11D 17/06

テーマコード(参考)

(72) 発明者 中村 文彦
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 田中 正次
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 吉村 忠徳
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(72) 発明者 高谷 仁
和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

Fターム(参考) 4H003 AB03 AB19 AC07 BA10 CA21
DA01 EA12 EA16 EA19 EA24
EA28 EB30 EB36 ED02 FA09
FA41